



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**MATERIAIS HÍBRIDOS CONTENDO COMPLEXOS DE ÍONS  
LANTANÍDEOS LIGADOS COVALENTEMENTE À  
SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL E LUMINESCÊNCIA  
SENSIBILIZADA POR LIGANTES  $\beta$ -DICETONATOS**

**FRANKLIN PESSOA AGUIAR  
TESE DE DOUTORADO**

**Orientador: Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio  
2º Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola**

*João Pessoa - PB – Brasil*

*AGOSTO/2015*



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**MATERIAIS HÍBRIDOS CONTENDO COMPLEXOS DE ÍONS  
LANTANÍDEOS LIGADOS COVALENTEMENTE À  
SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL E LUMINESCÊNCIA  
SENSIBILIZADA POR LIGANTES  $\beta$ -DICETONATOS**

**FRANKLIN PESSOA AGUIAR**

Tese apresentada como requisito para  
obtenção do título de Doutor em Química  
pela Universidade Federal da Paraíba

**Prof. Dr. Ercules Epaminondas Sousa Teotonio**  
Orientador

**Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola**  
2º Orientador

*João Pessoa - PB – Brasil*

**AGOSTO/2015**

A282m Aguiar, Franklin Pessoa.

Materiais híbridos contendo complexos de íons lantanídeos ligados covalentemente à superfície da sílica gel e luminescência sensibilizada por ligantes  $\beta$ -dicetonatos / Franklin Pessoa Aguiar. - João Pessoa, 2015.

205 f. : il.

Orientador: Teotonio, Ercules Epaminondas de Sousa.  
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

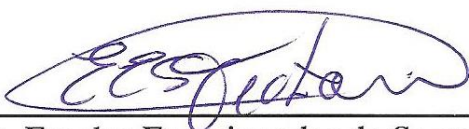
1. Materiais híbridos. 2. EDTA. 3. Luminescência. 4. íons lantanídeos. 5. dicetonatos 6. Sílica gel.  
I. Teotonio, Ercules Epaminondas de Sousa. II. Título.

UFPB/BC

CDU:546(043)

# **Materiais híbridos contendo complexos lantanídeos ligados covalentemente a superfície da sílica gel e luminescência sensibilizada por ligantes beta-dicetonatos.**

Tese de Doutorado apresentada pelo aluno Franklin Pessoa Aguiar e aprovada pela banca examinadora em 14 de agosto de 2015.



---

Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio  
Orientador/Presidente



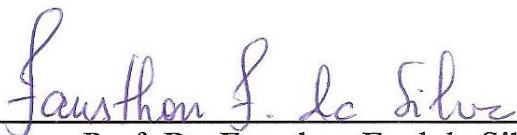
---

Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola  
2º. Orientador



---

Profa. Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto  
Examinadora



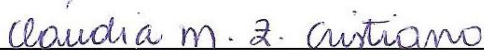
---

Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva  
Examinador



---

Profª. Drª. Marta Maria da Conceição



---

Profa. Dra. Cláudia Menegaz Zaccaron Cristiano  
Examinadora

# DEDICATÓRIA

Aos meus pais Valmirei e Gloriete Aguiar, a minha esposa Milana, aos meus filhos Yohan e Noah, a minha irmã Ariadne e aos meus sobrinhos Filipe e Samuel; pelo carinho, pela força, pela compreensão, pela paciência e pelo amor incondicional.

# AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir a minha existência, pela Sua maravilhosa graça e por ter me dado a oportunidade de conquistar esta grande vitória;

A todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho, meus sinceros agradecimentos, em particular;

Ao Prof. Dr. Ercules Teotonio, pela orientação, paciência, amizade, e exemplo de profissional, pela contribuição em minha formação profissional, por não ter desistido de mim e ter me guiado até aqui;

Ao Prof. Dr. Jose Geraldo, pela orientação desde a iniciação científica, por sua confiança, amizade, paciência, parceria, incentivo profissional e pessoal, e pelo seu exemplo de competência e dedicação que levarei por toda minha vida;

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luiza Arakaki, pela primeira oportunidade me dada desde o início na pesquisa de iniciação científica como aluno voluntario, pela amizade, confiança, respeito, paciência, simplicidade, consideração, dedicação e pela grande contribuição;

Ao Prof. Dr. Severino, pela amizade, grande consideração e respeito, pelas sugestões, apoio, orientações e esclarecimento de dúvidas, que foram de grande contribuição para minha formação;

Ao Prof. Dr. Wagner Faustino, por suas contribuições e sugestões que melhoraram esse trabalho;

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Gardênnia pela contribuição na minha formação;

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito do IQ/USP, a Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto do IPEN/USP, pelo apoio concedido para realização de análises, a todos do Laboratório dos Elementos do Bloco F;

Ao Prof. Oscar. L. Malta do DQF/UFPE pelo apoio financeiro para o deslocamento necessário ao desenvolvimento deste trabalho;

Ao Prof. Mário Vasconcelos, por possibilitar a realização das medidas de infravermelho que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho;

À Universidade Federal da Paraíba, ao Departamento de Química, ao PPGQ (Programa de Pós Graduação em Química), seu corpo docente, secretaria e funcionários, pela contribuição na minha formação;

A Marcos Pequeno, secretário da Pós-Graduação em Química, pela simpatia, apoio e paciência em atender;

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vera Lucia (Verinha), pela amizade de longa data, desde a iniciação científica, pela parceria em vários trabalhos e pela disponibilidade de participar como suplente da banca de defesa desta tese;

A todos os amigos e colegas do LCCQS: Albaneide, Aline, Ana Fernanda, Ana Paula, André, Ane Josana, Camila, Dariston, Edson, Evandro, Elaine, Francisco, Ferreira, Gilvan, Handerson, Haryane, Hundemberg, Helenise, Israel, Jackeline, Jandeilson, Josiane, João Batista, Katharine, Márcia, Michelle, Oberto, Poliane, Paulo, Ramon, Ricardo, Ulysses, Vaeudo, Vera, Verônica, Victor Hugo, Yolanda, pelas boas horas compartilhadas;

Aos amigos e colegas que fizeram parte da primeira formação do grupo de alunos do LCCQS no início da minha apresentação a pesquisa: Vera, Angélica, Antonio Nóbrega, Antonio Dantas, Claudia, Kaline, Ricardo e Shirley;

Aos meus amigos que de alguma forma contribuíram para este feito;

A minha amada esposa, amiga e eterna namorada Milana, por toda compreensão, paciência, força e carinho;

Ao meu filho Yohan, que me motiva todos os dias a prosseguir quando me recebe ao chegar em casa com uma alegria imensurável e um amor transbordante e incondicional;

Ao meu filho Noah, que mesmo antes de nascer, me instiga a ser uma pessoa melhor, pai mais dedicado e marido amável. Te aguardamos ansiosamente;

Ao Centro de Tecnologia, ao Departamento Engenharia Química, seu corpo docente, colegas e funcionários, pela compreensão, apoio, incentivo, possibilitando flexibilização de minhas atividades durante o doutorado;

Ao CNPQ, pelo suporte financeiro, e a FACEPE, que através do projeto PRONEX auxiliaram no desenvolvimento desta pesquisa;

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia: Nanotecnologia para Marcadores Integrados (inct-INAMI), pelo suporte financeiro e por proporcionar interações científicas com diferentes grupos de pesquisa;

A CAPES, pela concessão de Bolsa concedida;

Enfim, a toda minha família, pelo apoio e incentivo. E a todos que ajudaram, direta ou indiretamente, a chegar onde cheguei. Muito obrigado!



**“A grandeza de um ser humano não está no  
quanto ele sabe, mas no quanto ele tem  
consciência que não sabe.”**

**Augusto Cury**

# SUMÁRIO

DEDICATÓRIA

AGRADECIMENTOS

SUMÁRIO

RESUMO .....	I
ABSTRACT .....	II
LISTA DE FIGURAS .....	III
LISTA DE TABELAS .....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	X
<i>CAPÍTULO 1</i> .....	1
1     INTRODUÇÃO.....	2
1.1     OBJETIVOS.....	6
1.1.1     Objetivo Geral .....	6
1.1.2     Objetivos específicos.....	6
<i>CAPÍTULO 2</i> .....	8
2     REVISÃO DA LITERATURA.....	9
2.1     Características Gerais sobre a Estrutura de Níveis de Energia dos íons $\text{Ln}^{3+}$ .....	9
2.1.1     Transições intraconfiguracionais-4f .....	13
2.1.2     Transferência de energia em compostos de íons lantanídeos.....	21
2.1.3     Estratégias gerais de síntese para materiais híbridos.....	26
2.1.4     Desenvolvimento de materiais híbridos contendo íons lantanídeos.....	28
2.1.5     Híbridos de lantanídeos baseados em sílica e polímeros .....	31
2.1.6     Materiais híbridos contendo aminopolicarboxilatos .....	38
<i>CAPÍTULO 3</i> .....	43
3     PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	44
3.1     Reagentes e Solventes .....	44
3.2     Modificação da superfície da sílica gel .....	45
3.2.1     Funcionalização da superfície da sílica gel com agentes sililantes nitrogenados .....	45
3.2.2     Síntese do dianidrido de EDTA.....	47
3.2.3     Modificação da SilXN com EDTA. ....	47
3.2.4     Adsorção dos íons lantanídeos na superfície SilXN-EDTA. ....	50
3.2.5     Materiais híbridos contendo ligantes $\beta$ -dicetonatos .....	51
3.3     Caracterização dos materiais .....	53
3.3.1     Análise elementar .....	53
3.3.2     Espectroscopia na região do infravermelho .....	53
3.3.3     Análises térmicas.....	53

3.3.4	Espectroscopia de Luminescência.....	54
3.3.5	Adsorção do íon.....	54
<i>CAPÍTULO 4</i> .....		55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	56
4.1	Propriedades gerais dos materiais híbridos .....	56
4.2	Caracterização das matrizes híbridas .....	62
4.2.1	Análise Elementar .....	62
4.2.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....	66
4.2.3	Espectros de reflectância dos materiais híbridos.....	70
4.2.4	Análises termogravimétricas dos materiais híbridos.....	74
4.2.5	Fotoluminescência dos materiais híbridos com íons $Gd^{3+}$ .....	84
4.2.6	Fotoluminescência das matrizes adsorvidas com íons $Eu^{3+}$ .....	88
4.2.7	Fotoluminescência das matrizes adsorvidas com íons $Tb^{3+}$ .....	100
4.2.1	Adsorção dos íons $Ln^{3+}$ na matriz híbrida SilXN-EDTA.....	114
<i>CAPÍTULO 5</i> .....		115
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	116
5.1	Conclusões.....	116
5.2	Perspectivas .....	117
<i>CAPÍTULO 6</i> .....		118
6	REFERÊNCIAS .....	119
APÊNDICE .....		139
ARTIGO .....		172

## RESUMO

O presente trabalho reporta a preparação de novos materiais híbridos orgânico-inorgânicos à base de sílica gel funcionalizada com os agentes sililantes (3-aminopropil)trimetoxissilano (APTS), [3-(2-aminoetilamino)-propil]-trimetoxissilano (DAPTS) e 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxissilano (TAPTS), contendo complexos etilenodiaminotetraacetato (EDTA) de íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ) com luminescência sensibilizada pelos ligantes dicetonatos tenoiltrifluoroacetato (tta), dibenzoilmetanato (dbm), benzoilacetato (bzac) e acetilacetato (acac). Todos os materiais foram preparados pela rota heterogênea, em etapas consecutivas que envolveram: i) a funcionalização da sílica gel com os diferentes agentes sililantes, resultando nos materiais SilXN; ii) a modificação das matrizes funcionalizadas com o dianidrido de EDTA formando os híbridos SilXN-EDTA; iii) a adsorção de íons lantanídeos, rendendo os sistemas SilXN-EDTALn e iv) a coordenação de ligantes dicetonatos aos íons lantanídeos. Os novos materiais nomeados como SilXN-EDTALn-dic, em que X representa o número de átomos de nitrogênio na cadeia do agente sililante e dic refere-se a um ligante dicetonato, foram caracterizados por análises elementar, titulação complexométrica com EDTA, espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), análises termogravimétricas e reflectância difusa na região UV-VIS. Os resultados evidenciaram que os processos de funcionalização e modificação das matrizes de sílica gel foram altamente dependentes da natureza do agente sililante, sendo menos eficiente para os sistemas com TAPTS. A presença dos ligantes na matriz foi caracterizada pelas medidas de reflectância considerando que as propriedades luminescentes dos materiais híbridos de íons lantanídeos contendo os ligantes dicetonatos foram investigadas a partir dos dados espectrais de emissão, excitação e curvas de decaimento e, comparadas com aquelas dos materiais precursores em que moléculas de água atuam como ligantes SilXN-EDTALn-H<sub>2</sub>O. Todos os sistemas SilXN-EDTAEu-dic e SilXN-EDTATb-dic exibiram luminescência vermelha e verde quando excitados com radiação UV, respectivamente. De um modo geral, os processos de transferências de energia intramoleculares demonstraram ser mais eficientes para os materiais SilXN-EDTAEu-dic (em que dic = tta e dbm) e SilXN-EDTATb-acac. As análises quantitativas da luminescência dos materiais contendo o íon  $\text{Eu}^{3+}$  foram realizadas com base nos dados de eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ), parâmetros de intensidade experimentais  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , coeficientes de emissão espontâneas de Einstein ( $A_{0J}$ ) e diagrama de cor CIE. Os resultados indicaram que esses parâmetros são sensíveis ao tipo de agente sililante e ligantes dicetonato coordenado ao centro metálico, sendo os sistemas com tta e dbm aqueles que apresentaram os maiores valores de  $\eta$  e cores mais puras, indicando que estes são promissores para aplicações como fósforos.

*Palavras-chave:* Materiais híbridos, EDTA, Luminescência, Íons lantanídeos, Dicetonatos, Sílica gel.

## ABSTRACT

This paper reports the preparation of novel organic-inorganic hybrid materials based on silica gel functionalized with silylating agents (3-aminopropyl) trimethoxysilane (APTS), [3-(2-aminoethylamine)-propyl]-trimethoxysilane (DAPTS) and 3-[2-(2-aminoethylamine) ethylamine] propyltrimethoxysilane (TAPTS) containing complexes ethylenediaminetetraacetate (EDTA) of lanthanide trivalent ions ( $\text{Ln}^{3+}$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , and  $\text{Gd}^{3+}$ ) with luminescence sensitized by diketonates ligands: tenoiltrifluoroacetate (tta), dibenzoilmetanate (dbm), benzoilacetate (bzac) and acetylacetate (acac). All materials were prepared by the heterogeneous route, in successive steps involving: i) functionalization of silica gel with various silylating agents, resulting in SilXN materials; ii) Modification of matrices functionalized with EDTA dianhydride forming SilXN-EDTA hybrids; iii) The adsorption of lanthanide ions, resulting in the SilXN-EDTALn systems; iv) Coordination of diketonate ligands to lanthanide ions. The new materials called as SilXN-EDTALn-dic, wherein X represents the number of nitrogen atoms in the chain silylating agent and dic refers to a diketonate ligand were characterized by elemental analysis, complexometric titration with EDTA, spectroscopy in the region of near Infrared (FT-IR), thermogravimetric analysis and diffuse reflectance in the UV-VIS region. The results showed that the functionalization processes and modification of silica gel were highly dependent on the nature of the silylating agent, being less efficient for systems with TAPTS. The presence of the ligands on the matrix was characterized by reflectance measurements whereas. The luminescent properties of the hybrid materials containing lanthanide ions and diketonate ligands have been investigated from spectral data of emission, excitation and decay curves, which were compared with those ones for precursor materials presenting water molecules acting as ligands SilXN-EDTALn-H<sub>2</sub>O. All SilXN-EDTAEu-dic and SilXN-EDTATb-dic systems exhibited red and green luminescence when excited by UV radiation, respectively. In general, the processes of intramolecular energy transfer were more efficient for SilXN-EDTAEu-dic materials (for dic: tta and dbm) and SilXN-EDTATb-acac. Quantitative analysis of luminescent materials containing the  $\text{Eu}^{3+}$  ion were carried out on the basis of emission quantum efficiency data ( $\eta$ ), experimental intensity parameters  $\Omega_2$  and  $\Omega_4$ , Einstein's spontaneous emission coefficients ( $A_{0j}$ ) and color coordinates (x,y) CIE. The results indicated that these parameters are sensitive to the type of silylating agent and diketonate ligands coordinated to the metal center, and systems with tta and dbm those who had the highest  $\eta$  values and purest colors, indicating that they are promising for applications such as phosphors.

**Key words:** Hybrid materials, EDTA, Luminescence, Lanthanide ions, Diketonates, Silica gel.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Ilustração da preparação e da formação do material híbrido orgânico-inorgânico à base de sílica gel contendo íons lantanídeos covalentemente ligados em suas superfícies.....	5
Figura 2.1 - Diagrama parcial de energia do íon $\text{Eu}^{3+}$ ( $^4\text{F}_6$ ) mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas (termos), acoplamento spin-órbita (níveis) e os efeitos de campo cristalino (subníveis). As setas para baixo indica decaimento dos estados excitados $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$ através do qual ocorre o processo de luminescência.....	12
Figura 2.2 - Representação da transferência de energia em complexos $\beta$ -dicetonatos [41].....	25
Figura 2.3 - Representação esquemática das rotas químicas descritas como A, B ou C, que podem ser utilizadas para a síntese de híbridos orgânicos-inorgânicos [2] .....	26
Figura 2.4 - Esquema exemplificando a síntese de cinco precursores na alteração do ácido tiosalicílico [108] .....	29
Figura 2.5 - Esquema para a os materiais híbridos com lantanídeos correspondentes a alteração do ácido tiosalicílico [108] .....	30
Figura 2.6 - Esquema da matriz híbrida do polimérica mesoporosa $\text{Ln}(\text{tta-SBA-15})_3\text{PMMA}$ [119] .....	32
Figura 2.7 - Estrutura prevista de terras raras contendo material híbrido molecular (2phen-Eu-MMA-co-MAL-Si) sintetizado através de copolímeros e TEOS [122] .....	32
Figura 2.8 - Esquema de processos de síntese de materiais híbridos poliméricos tta-Si-Eu-Phen-PEG [124] .....	33
Figura 2.9 - Carbonos microporosos obtidos através da utilização de diferentes zeólitas, empregadas como molde [159,160] .....	37
Figura 2.10 - Fórmulas estruturais do íon glicinato ( $\text{Gly}^-$ ) e dos ácidos aminopolicarboxílicos iminodiacético (IDA) e nitriloacético (NTA).....	38
Figura 2.11 - Fórmulas estruturais de diferentes ligantes aminopolicarboxílicos .....	39
Figura 2.12 - Estruturas de complexos aminopolicarboxilatos de íons lantanídeos.....	40
Figura 2.13 - Síntese e aplicação de EDTA na sílica modificada para a adsorção de íons metálicos [22] .....	41
Figura 3.1 - Sistema reacional usado na funcionalização da sílica gel com os agentes sililantes $\text{Si}(\text{X})_3\text{N}$ ( $\text{X}=1, 2$ ou $3$ ).....	46
Figura 3.2 - Reação de modificação da sílica gel com 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxisilano (3N).....	46

Figura 3.3 - Síntese do dianidrido de EDTA para a modificação das matrizes SilXN .....	47
Figura 3.4 - Reação de modificação das matrizes SilXN (X=1, 2 ou 3) com o dianidrido de EDTA, onde R = grupo amina ou grupo diamina .....	49
Figura 3.5 - Adsorção dos íons lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ ) na superfície da matriz SilXN-EDTA resultando em SilXN-EDTALn.....	50
Figura 3.6 - Coordenação dos ligantes dicetonatos (dic = tta, dbm, bzac ou acac) aos centros metálicos na superfície da matriz SilXN-EDTALn <sup>3+</sup> .....	51
Figura 3.7 – Esquema sequencial das matrizes sintetizadas .....	52
Figura 4.1 - Fotografia dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos Sil1N-EDTATb-dic (A), Sil2N-EDTATb-dic (B) e Sil3N-EDTATb-dic (C) (dic = tta, dbm, bzac e acac), ilustrando a diferença de cor apresentada por estes sistemas.....	57
Figura 4.2 - Fotografia dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos Sil1N-EDTAGd-dic (D), Sil2N-EDTAGd-dic (E) e Sil3N-EDTAGd-dic (F) (dic = tta, dbm, bzac e acac), ilustrando a diferença de cor apresentada por estes sistemas.....	58
Figura 4.3 - Fotografia dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos Sil1N-EDTAEu-dic (G), Sil2N-EDTAEu-dic (H) e Sil3N-EDTAEu-dic (I) (dic = tta, dbm, bzac e acac), ilustrando a diferença de cor apresentada por estes sistemas.....	59
Figura 4.4 - (A) Fotografia das matrizes SilXN-EDTAEu-dic onde X=1,2 e 3 e dic= tta, dbm, bzac e acac), e (B) ilustração da estrutura do material híbrido Sil1N-EDTAEu-tta com suas partículas sólidas luminescentes, quando ambas são expostas à radiação oriunda de uma lâmpada de luz negra .....	60
Figura 4.5 - Fotografias da filtração da matriz Sil1N-EDTAEu-tta destacando a solução, resultante da coordenação do ligante dicetonato ao íons lantanídeos quando expostos à radiação oriunda de uma lâmpada de luz negra nas condições normais de laboratório, não mostraram luminescência.....	61
Figura 4.6 - Espectros FT -IR para as matrizes híbridas Sil1N, Sil1N-EDTA, Sil1N-EDTAEu-dic e Sil1N-EDTAEu-H <sub>2</sub> O (dic : acac , bzac , dbm e tta) .....	67
Figura 4.7 - Espectros FT -IR para as matrizes híbridas Sil2N, Sil2N-EDTA, Sil2N-EDTAEu-dic e Sil2N-EDTAEu-H <sub>2</sub> O (dic : acac , bzac , dbm e tta) .....	68
Figura 4.8 - Espectros FT -IR para as matrizes híbridas Sil3N, Sil3N-EDTA, Sil3N-EDTAEu-dic e Sil3N-EDTAEu-H <sub>2</sub> O (dic : acac , bzac , dbm e tta) .....	69
Figura 4.9 - Espectros de reflectância dos materiais híbridos a base de sílica gel contendo complexos de EDTA sobre a superfície funcionalizada: Sil1N-EDTAEu-Ln onde Ln= acac, bzac, dbm ou tta e seus precursores.....	71
Figura 4.10 - Espectros de reflectância dos materiais híbridos a base de sílica gel contendo complexos de EDTA sobre a superfície funcionalizada: Sil2N-EDTAEu- onde Ln= acac, bzac, dbm ou tta e seus precursores. ....	72

- Figura 4.11 - Espectros de reflectância dos materiais híbridos a base de sílica gel contendo complexos de EDTA sobre a superfície funcionalizada: Sil3N-EDTAEu-Ln onde Ln= acac, bzac, dbm ou tta e seus precursores..... 73
- Figura 4.12 - Curva termogravimétrica (TG) das matrizes SilXN, SilXN-EDTA, SilXN-EDTAEu e SilXN-EDTAEu-tta em razão de aquecimento a 10 °C/min, onde: (a) X=1 ..... 81
- Figura 4.13 - Curva termogravimétrica (TG) das matrizes SilXN, SilXN-EDTA, SilXN-EDTAEu e SilXN-EDTAEu-tta em razão de aquecimento a 10 °C/min, onde: (b)X=2 ..... 82
- Figura 4.14 - Curva termogravimétrica (TG) das matrizes SilXN, SilXN-EDTA, SilXN-EDTAEu e SilXN-EDTAEu-tta em razão de aquecimento a 10 °C/min, onde: (c)X=3 ..... 83
- Figura 4.15 - Espectros de emissão dos materiais híbridos Sil1N-EDTAGd-H<sub>2</sub>O e Sil1N-EDTAGd-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob excitações monitoradas nas regiões da matriz de sílica e do ligante antena, respectivamente..... 85
- Figura 4.16 - Espectros de emissão dos materiais híbridos Sil2N-EDTAGd-H<sub>2</sub>O e Sil2N-EDTAGd-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob excitações monitoradas nas regiões da matriz de sílica e do ligante antena, respectivamente..... 86
- Figura 4.17 - Espectros de emissão dos materiais híbridos Sil3N-EDTAGd-H<sub>2</sub>O e Sil3N-EDTAGd-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob excitações monitoradas nas regiões da matriz de sílica e do ligante antena, respectivamente..... 87
- Figura 4.18 - Espectros de excitação para os materiais híbridos Sil1N-EDTAEu-H<sub>2</sub>O e Sil1N-EDTAEu-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob emissão monitorada na  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , transição hipersensível do Eu<sup>3+</sup> ..... 89
- Figura 4.19 - Espectros de excitação para os materiais híbridos Sil2N-EDTAEu-H<sub>2</sub>O e Sil2N-EDTAEu-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob emissão monitorada na  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , transição hipersensível do Eu<sup>3+</sup> ..... 90
- Figura 4.20 - Espectros de excitação para os materiais híbridos Sil3N-EDTAEu-H<sub>2</sub>O e Sil3N-EDTAEu-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob emissão monitorada na  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , transição hipersensível do Eu<sup>3+</sup> ..... 91
- Figura 4.21 - Espectros de emissão para os materiais híbridos Sil1N-EDTAEu-H<sub>2</sub>O e Sil1N-EDTAEu-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob excitação monitoradas nas transições de íons lantanídeos e S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> ligante, respectivamente ..... 94
- Figura 4.22 - Espectros de emissão para os materiais híbridos Sil2N-EDTAEu-H<sub>2</sub>O e Sil2N-EDTAEu-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac), registrado à temperatura do nitrogênio



líquido sob excitação monitoradas nas transições de íons lantanídeos e $S_0 \rightarrow S_1$ ligante, respectivamente .....	95
Figura 4.23 - Espectros de emissão para os materiais híbridos Sil3N-EDTAEu-H <sub>2</sub> O e Sil3N-EDTAEu-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob excitação monitoradas nas transições de íons lantanídeos e $S_0 \rightarrow S_1$ ligante, respectivamente .....	96
Figura 4.24 - Espectros de excitação dos materiais híbridos Sil1N-EDTATb-H <sub>2</sub> O e Sil1N-EDTATb-dic ( dic = tta, dbm , bzac e acac ), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob emissão monitorada no $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ transição do Tb <sup>3+</sup> .....	101
Figura 4.25 - Espectros de excitação dos materiais híbridos Sil2N-EDTATb-H <sub>2</sub> O e Sil2N-EDTATb-dic ( dic = tta , dbm , bzac e acac ), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob emissão monitorada no $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ transição do Tb <sup>3+</sup> .....	103
Figura 4.26 - Espectros de excitação dos materiais híbridos Sil3N-EDTATb-H <sub>2</sub> O e Sil3N-EDTATb-dic ( dic = tta , dbm , bzac e acac ), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob emissão monitorada no $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ transição do Tb <sup>3+</sup> .....	104
Figura 4.27 - Espectros de emissão dos materiais híbridos Sil1N-EDTATb-H <sub>2</sub> O e Sil1N-EDTATb-dic (dic = tta , dbm, bzac e acac ), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob excitação monitoradas nas transições de íons lantanídeos e ligante antena, respectivamente .....	106
Figura 4.28 - Espectros de emissão para os materiais híbridos Sil2N-EDTATb-H <sub>2</sub> O e Sil2N-EDTATb-dic ( dic = tta , dbm , bzac e acac ), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob excitação monitoradas nas transições de íons lantanídeos e ligante antena, respectivamente .....	107
Figura 4.29 - Espectros de emissão para os materiais híbridos Sil3N-EDTATb-H <sub>2</sub> O e Sil3N-EDTATb-dic ( dic = tta , dbm , bzac e acac ), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob excitação monitoradas nas transições de íons lantanídeos e ligante antena, respectivamente .....	108
Figura 4.30 - Diagrama de cromaticidade CIE apresenta as coordenadas das cores (x,y) para os materiais híbridos Sil1N-EDTALn-H <sub>2</sub> O e Sil1N-EDTALn-dic ( dic = tta , dbm , bzac e acac ) à temperatura ambiente, sob excitação no comprimento de onda de 350 nm .....	111
Figura 4.31 - Diagrama de cromaticidade CIE apresenta as coordenadas das cores (x,y) para os materiais híbridos Sil2N-EDTALn-H <sub>2</sub> O e Sil2N-EDTALn-dic (dic=tta, dbm, bzac e acac) à temperatura ambiente, sob excitação no comprimento de onda de 350 nm .....	112
Figura 4.32 - Diagrama de cromaticidade CIE apresenta as coordenadas das cores (x,y) para os materiais híbridos Sil3N-EDTALn-H <sub>2</sub> O e Sil3N-EDTALn-dic ( dic = tta , dbm , bzac e acac ) à temperatura ambiente, sob excitação no comprimento de onda de 350 nm .....	113

Figura A 1 - Os espectros de reflectância difusa do material SilN-EDTATb-dic .....	140
Figura A 2 - Os espectros de reflectância difusa do material SilN-EDTAGd-dic .....	141
Figura A 3 - Os espectros de reflectância difusa do material Sil2N-EDTATb-dic .....	142
Figura A 4 - Os espectros de reflectância difusa do material Sil2N-EDTAGd-dic .....	143
Figura A 5 - Os espectros de reflectância difusa do material Sil3N-EDTATb-dic .....	144
Figura A 6 - Os espectros de reflectância difusa do material Sil3N-EDTAGd-dic .....	145
Figura A 7 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil1N, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	146
Figura A 8 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil1N-EDTA, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	147
Figura A 9 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil1N-EDTAEu, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	148
Figura A 10 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil1N-EDTAEu-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	149
Figura A 11 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil1N-EDTAGd-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	150
Figura A 12 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil1N-EDTATb-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	151
Figura A 13 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil2N, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	152
Figura A 14 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil2N-EDTA, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	153
Figura A 15 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil2N-EDTAEu, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	154
Figura A 16 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil2N-EDTAEu-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	155
Figura A 17 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil2N-EDTAGd-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	156
Figura A 18 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil2N-EDTATb-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	157

Figura A 19 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	158
Figura A 20 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N-EDTA, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	159
Figura A 21 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N-EDTAEu, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	160
Figura A 22 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N-EDTAEu-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	161
Figura A 23 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N-EDTAEu-dbm, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	162
Figura A 24 - Curvas TG da matriz Sil3N-EDTAEu-tta e Sil3N-EDTAEu-dbm, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> de 50 mL/min no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	163
Figura A 25 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N-EDTAGd-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	164
Figura A 26 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N-EDTAGd-dbm, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	165
Figura A 27 - Curvas TG da matriz Sil3N-EDTAGd-tta e Sil3N-EDTAGd-dbm, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	166
Figura A 28 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N-EDTATb-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	167
Figura A 29 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N-EDTATb-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	168
Figura A 30 - Curvas TG da matriz Sil3N-EDTATb-tta e Sil3N-EDTATb-dbm, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	169
Figura A 31 - Curvas TG da matriz Sil3N-EDTAEu-tta, Sil3N-EDTATb-tta e Sil3N-EDTAGd-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	170
Figura A 32 - Curvas TG da matriz Sil3N-EDTAEu-dbm, Sil3N-EDTATb- dbm e Sil3N-EDTAGd- dbm, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg .....	171

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Parâmetros médios para íon livre $\text{Eu}^{3+}$ .....	11
Tabela 2.2 - Regras de seleção SLJ para transições eletrônicas de íons lantanídeos .....	17
Tabela 2.3 - Número de subníveis do termo $^{2S} + ^1L_J$ (em que $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e $6$ ) em diferentes classes de simetria .....	18
Tabela 2.4 - Descrições das transições observadas no espectro de luminescência dos compostos de $\text{Eu}^{3+}$ .....	21
Tabela 4.1 - Análise Elementar dos materiais híbridos SilXN, SilXN-EDTA, SilXN-EDTAEu- $\text{H}_2\text{O}$ e SilXN-EDTAEu-dic, onde $X = 1, 2$ ou $3$ e dic : ligante dicetonato (acac, bzac, dbm ou tta).....	63
Tabela 4.2 - Análise Elementar dos materiais híbridos SilXN, SilXN-EDTA, SilXN-EDTATb- $\text{H}_2\text{O}$ e SilXN-EDTATb-dic, onde $X = 1, 2$ ou $3$ e dic : ligante dicetonato (acac, bzac, dbm ou tta).....	64
Tabela 4.3 - Análise Elementar dos materiais híbridos SilXN, SilXN-EDTA, SilXN-EDTAGd- $\text{H}_2\text{O}$ e SilXN-EDTAGd-dic, onde $X = 1, 2$ ou $3$ e dic : ligante dicetonato (acac, bzac, dbm ou tta).....	65
Tabela 4.4 - Percentuais de perda de massa analisados através dos dados das curvas termogravimétricas da sílica gel e das sílicas modificadas Sil1N, Sil1N-EDTA, Sil1N-EDTAEu, Sil1N-EDTAEu-tta, Sil1N-EDTAEGd-tta e Sil1N-EDTATb-tta ..	77
Tabela 4.5 - Percentuais de perda de massa analisados através dos dados das curvas termogravimétricas da sílica gel e das sílicas modificadas Sil2N, Sil2N-EDTA, Sil2N-EDTAEu, Sil2N-EDTAEu-tta, Sil2N-EDTAGd-tta e Sil2N-EDTATb-tta.....	78
Tabela 4.6 - Percentuais de perda de massa analisados através dos dados das curvas termogravimétricas da sílica gel e das sílicas modificadas Sil3N, Sil3N-EDTA, Sil3N-EDTAEu, Sil3N-EDTAEu-tta, Sil3N-EDTATb-tta e Sil3N-EDTAGd-tta, Sil3N-EDTAEu-dbm, Sil3N-EDTATb-dbm e Sil3N-EDTAGd-dbm .....	79
Tabela 4.7 - Parâmetros experimentais de intensidade e tempo de vida médio ( $\tau_{av}$ ) dos materiais híbridos SilXN-EDTAEu-L (em que $X = 1, 2$ e $3$ e , $L = \text{tta, dbm, bzac, acac}$ e $\text{H}_2\text{O}$ ).....	99
Tabela 4.8 - Coordenadas CIE do $\text{Eu}^{3+}$ em complexos ligados covalentemente na superfície da sílica gel funcionalizada com APTS (Sil1N), DAPTS (Sil2N) e TAPTS (Sil3N)...	109
Tabela 4.9 - Coordenadas CIE do $\text{Tb}^{3+}$ em complexos ligados covalentemente na superfície da sílica gel funcionalizada com APTS (Sil1N), DAPTS (Sil2N) e TAPTS (Sil3N)...	110
Tabela 4.10 - Quantidade de numero de moles fixos por grama de matriz híbrida funcionalizada modificada com EDTA.....	114

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\Omega$	Parâmetros de intensidade experimentais
$\tau$	Tempo de vida
$\eta$	Eficiência quântica de emissão
$\varepsilon$	Coefficiente de absorção molar
A	Coefficiente de emissão espontânea de Einstein
$\nu$	Energia da transição
$\eta$	Índice de refração do meio
AC <sub>2</sub> O	Anidrido acético
acac	Acetilacetona
AD	Acoplamento dinâmico
APC	Aminopolicarboxílicos
APTS ou (1N)	(3-aminopropil)trimetoxissilano
BAPTA	1,2-bis(o-aminofenoxi)etano-tetraacético
bzac	Benzoilacetona
C	Carbono
C <sub>i</sub>	Concentração inicial
CIE	Comissão Internacional de Iluminação “Commission Internationale de l’Eclairage”
CP-MAS RMN	Ressonância Magnética nuclear com polarização e rotação no ângulo mágico

<b>CIS</b>	<b>Cruzamento intersistema</b>
<b>C<sub>s</sub></b>	<b>Concentração dos cátions remanescentes</b>
<b>DAPTS ou (2N)</b>	<b>[3-(2-aminoetilamino)-propil]-trimetoxissilano</b>
<b>dbm</b>	<b>Dibenzoilmetano</b>
<b>DE</b>	<b>Dipolo-elétrico</b>
<b>DEF</b>	<b>Dipolo-elétrico forçado</b>
<b>DM</b>	<b>Dipolo-magnético</b>
<b>DTPA</b>	<b>Dietilenotriaminopentacético</b>
<b>EDTA</b>	<b>Etilenodiaminotetracético</b>
<b>EGTA</b>	<b>Etilenoglicoltetracético</b>
<b>FTIR</b>	<b>Fourier Transform Infrared (Transformada de Fourier Infravermelho)</b>
<b>Gly<sup>-</sup></b>	<b>Íon glicinato</b>
<b>H</b>	<b>Hidrogênio</b>
<b>h</b>	<b>Constante de Planck</b>
<b>IDA</b>	<b>Ácido iminodiacético</b>
<b>ILCT</b>	<b>Transferência de carga intraligante</b>
<b>IR</b>	<b>Infravermelho</b>
<b>Ln<sup>3+</sup></b>	<b>Lantanídeos trivalente</b>
<b>m</b>	<b>Massa em grama da sílica modificada</b>
<b>MCM</b>	<b>Mobil Composition of Matter ( Composição da Materia Mobil)</b>
<b>m<sub>0</sub></b>	<b>Massa inicial</b>

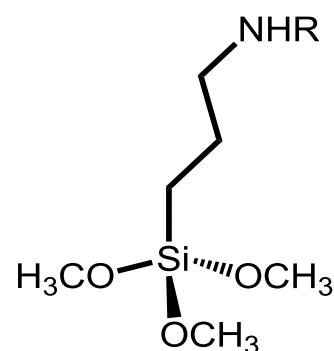
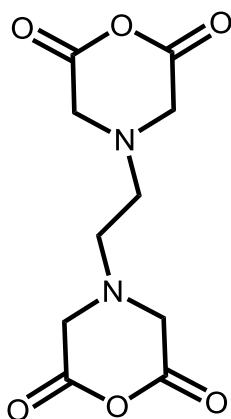
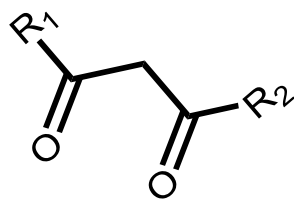
<b><math>m_t</math></b>	<b>Massa no tempo t</b>
<b>N</b>	<b>Nitrogênio</b>
<b><math>N_f</math></b>	<b>Quantidade de cátions fixos na matriz por grama</b>
<b><math>N_f</math></b>	<b>Quantidade de soluto adsorvido na matriz</b>
<b><math>N_i</math></b>	<b>Quantidade de cátions inicial por grama</b>
<b>NIR</b>	<b>Near Infrared (Infravermelho próximo)</b>
<b><math>N_s</math></b>	<b>Quantidade de cátions necessários para a formação da monocamada</b>
<b><math>N_s</math></b>	<b>Concentração dos cátions no equilíbrio em solução</b>
<b>NTA</b>	<b>Nitriloacético</b>
<b>PMO</b>	<b><i>Periodic Mesoporous Organosilicas</i></b>
<b>Py</b>	<b>Piridina</b>
<b>QE</b>	<b>Quadrupolo-elétrico</b>
<b>Sil</b>	<b>Sílica ativada</b>
<b>t</b>	<b>Tempo</b>
<b>TAPTS ou (3N)</b>	<b>3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxissilano</b>
<b>TCLM</b>	<b>Transferências de carga ligante-metal</b>
<b>TCML</b>	<b>Transferências de carga metal-ligante</b>
<b>TEOR</b>	<b>Teórico</b>
<b>TG</b>	<b>Termogravimetria</b>
<b>tta</b>	<b>Tenoiltrifluoroacetato</b>
<b>TTHA</b>	<b>Trietenotetraminohexacético</b>
<b>UV</b>	<b>Radiação ultravioleta</b>

<b>VUV</b>	<b>Radiação ultravioleta no vácuo</b>
<b>ZL</b>	<b>Zeólita L</b>



# *CAPÍTULO 1*

## *INTRODUÇÃO*



# 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o desenvolvimento de novos materiais tem sido motivado pela necessidade de sistemas que satisfaçam não somente as demandas por tecnologias inovadoras, mas, que também estejam em consonância com os valores ambientais, cada vez mais exigidos pela sociedade moderna. Neste cenário, os materiais híbridos orgânico-inorgânico têm alcançado uma posição de destaque devido aos seus enormes potenciais para aplicações em campos como medicina, fotocromática, fotônica, eletrônica, catálise, sensores, biologia, ambiental, entre outros [1–6]. Além disso, a sinergia entre as espécies orgânicas e inorgânicas acopladas na escala molecular pode ir além da simples adição e melhoria das propriedades, mas é possível obter novos materiais híbridos funcionais que exibem novas propriedades.

Dentre os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, os sistemas luminescentes, em particular, aqueles contendo íons lantanídeos trivalente ( $\text{Ln}^{3+}$ ) como centros emissores de luz vêm sendo alvo de intensas investigações. Os impactos recentes nesta área têm sido relatados em uma série de revisões críticas que vão desde as estratégias de síntese e propriedades fotofísicas às aplicações [7–11]. Estes íons metálicos são bem conhecidos pelas suas propriedades espectroscópicas e magnéticas únicas, que são oriundas da peculiaridade intrínseca da configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^N$ , onde  $N = 1-14$ . Muitas das propriedades fotofísicas (bandas de absorção e emissão extremamente finas) e química (ligações com caráter iônico) são consequências do efeito de blindagem dos elétrons 4f a partir do ambiente químico pelos elétrons  $5s^2$  e  $5p^6$  de configuração mais externa. Estas interações de campo ligante apenas relaxam fracamente a regra de seleção por paridade das transições intraconfiguracionais- $4f^N$ , resultando em bandas de absorção com valores de força do oscilador da ordem de  $10^{-6}$ . No entanto, a fim de se obter compostos de íons lantanídeos altamente luminescentes, considerando as vantagens de suas outras propriedades espectroscópicas (largura de banda estreita, tempo de vida de emissão longa, etc), a baixa absorção intrínseca da transição  $4f^N$  é contornada pelo "efeito antena", em que ligantes cromóforos absorvem a energia de excitação e a transfere para o íon  $\text{Ln}^{3+}$ , cujos materiais resultantes podem apresentar altos valores de luminescência e rendimento quântico [12–14].

A fim de se preparar complexos de íons lantanídeos imobilizados em materiais híbridos orgânico-inorgânicos baseados em sílica gel, diferentes estratégias sintéticas, tais como a dopagem física, sol-gel e métodos após-síntese têm sido utilizados. No primeiro caso,

*Franklin Pessoa Aguiar*

os complexos luminescentes ou são introduzidos na matriz dos materiais mesoporosos ou simplesmente impregnada sobre a superfície da sílica gel [15]. No entanto, este método apresenta as desvantagens de distribuições não homogêneas e ocorre a lixiviação dos complexos quando o sistema híbrido é lavado com solventes. Por outro lado, no método pós-síntese, a superfície da sílica gel é, em primeiro lugar, funcionalizada com o agente sililante, resultando em materiais híbridos que sofrem subsequente reação de imobilização com moléculas dos ligantes. Somente após esta etapa é que os íons lantanídeos ou seus complexos são adsorvidos sobre a superfície organicamente modificada, obtendo-se compostos de coordenação luminescentes covalentemente ligados no sistema inorgânico. Este método apresenta a vantagem de proporcionar sítios ligantes mais homogêneos para os íons metálicos. De um modo geral, tem sido também demonstrado que tanto a natureza dos agentes sililantes e os materiais do suporte, podem modificar a capacidade de adsorção dos íons metálicos sobre a superfície dos materiais híbridos [16].

Materiais híbridos luminescentes, baseados em ligantes aminopolicarboxilatos suportados, ganharam destaque principalmente devido às altas estabilidades de seus complexos de metais de transição e de lantanídeos trivalente na sua superfície sólida. Nesse sentido, ligantes derivados de etilenodiaminotetraacetato (EDTA) e dietilenotriaminopentaacetato (DTPA), têm recebido atenção especial. Estes ligantes foram imobilizados ambos em suportes: orgânico (quitosana, compósitos de poliaminas, poliestireno, etc) [17–21] e inorgânico [22–27] através de diferentes vias de preparação, produzindo novos materiais adsorventes com alta capacidade de adsorção de íons metálicos e curto tempo de equilíbrio [22]. Além disso, eles também têm sido utilizados como ligantes de coordenação adicionais quando outras espécies são funcionalizadas previamente sobre as matrizes [26].

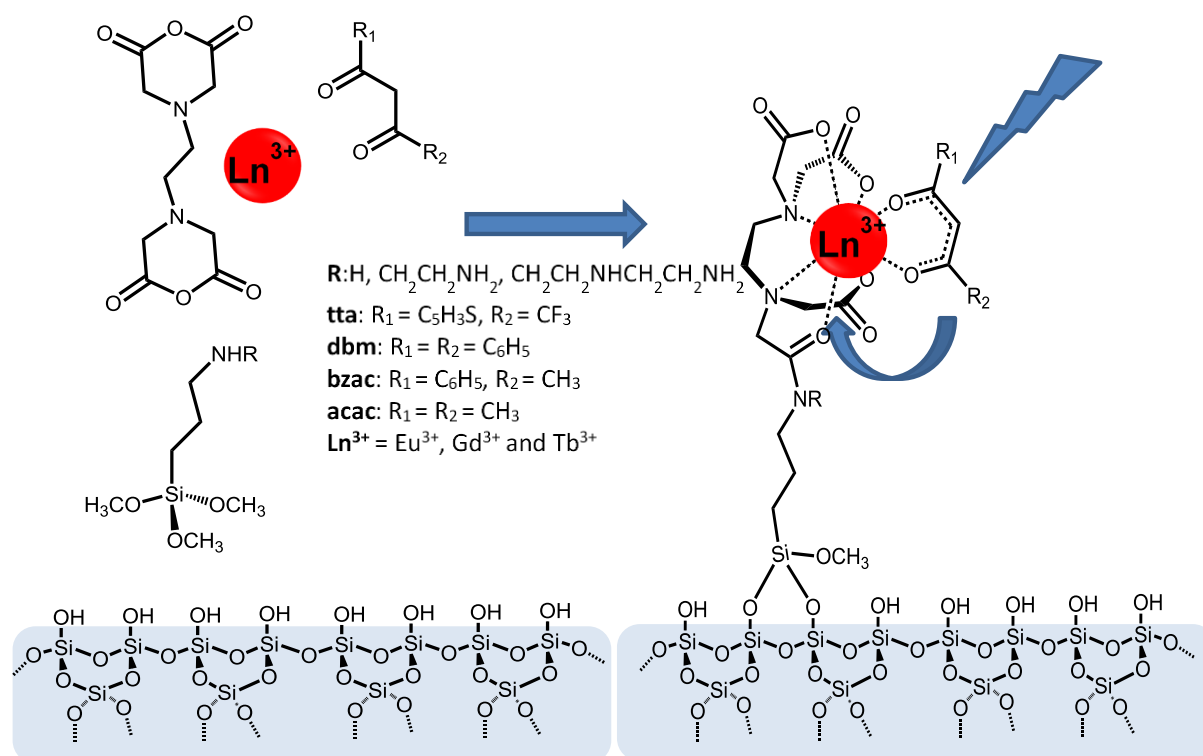
Em muitos sistemas híbridos orgânico-inorgânicos de íons lantanídeos com aminopolicarboxilatos, a luminescência tem sido descrita como o resultado da transferência de energia a partir da matriz para os íons  $\text{Ln}^{3+}$ . No entanto, quando ligantes sensibilizadores de luminescência não são utilizados, a emissão do íon compete com a emissão da matriz [28]. Recentemente, uma série de materiais híbridos bifuncionais luminescentes de íons lantanídeos em que o ligante Tenoiltrifluoroacetato (tta) é funcionalizado sobre superfícies de microesferas contendo EDTA como segundo ligante foi preparada pelo processo sol-gel [26]. No entanto, compostos  $\text{Eu}^{3+}$  apresentam baixos valores de eficiência quântica de

luminescência ( $\eta < 20\%$ ). Esses resultados podem ser associados à coordenação de moléculas supressoras de luminescência, tais como, moléculas de água e/ou solventes.

Em comparação com outros ligantes de policarboxilatos, nos complexos Ln-EDTA o centro metálico não é eficientemente encapsulado pelos ligantes aminopolicarboxílicos [29–31]. Neste caso, a primeira esfera de coordenação do íon lantanídeo é geralmente saturada por moléculas do solvente. No entanto, estes ligantes podem ser substituídos por outro tipo de ligante, a fim de obter novos materiais funcionais com maiores intensidades de luminescência.

Neste contexto, o presente trabalho envolve a preparação, caracterização e a investigação das propriedades fotoluminescente de novos materiais híbridos orgânico-inorgânicos com base em gel de sílica funcionalizada com os agentes sililantes (3-aminopropil)trimetoxissilano (APTS), [3-(2-aminoetilamino)-propil]-trimetoxissilano (DAPTS) e 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxissilano (TAPTS), contendo complexos de íons lantanídeos com EDTA, Ln-EDTA ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ) covalentemente ligados sobre as superfícies dos materiais funcionalizados. A fim de contornar os baixos coeficientes de absorbância molar ( $\epsilon \sim 10^{-1} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) dos íons lantanídeos, ligantes  $\beta$ -dicetonatos adicionais (acetilacetato (acac), benzoilacetato (bzac), dibenzoilmetanato (dbm) e tenoiltrifluoroacetato (tta)) foram empregados como sensibilizadores de luminescência. Assim, os materiais funcionais foram construídos a partir de cinco componentes diferentes: (Figura 1.1): i) A sílica gel, que atua como superfície de suporte inorgânico para a preparação dos híbridos; ii) Os agentes sililantes, que fornecem sítios de ligação reativos para os grupos funcionais na superfície; iii) O derivado de EDTA que coordena-se de forma eficiente aos íons lantanídeos; iv) Os íons  $\text{Ln}^{3+}$ , que oferecem propriedades de luminescência singulares e v) Os ligantes  $\beta$ -dicetonatos, que atuam como ligantes antenas, capazes de absorver e transferir a energia de forma eficiente para o íon  $\text{Ln}^{3+}$ . As propriedades destes materiais fotoluminescentes híbridos orgânicos-inorgânicos foram investigadas tanto qualitativa e quantitativamente a partir dos dados espectrais de emissão, excitação e nas curvas de decaimento e em termos de parâmetros de intensidade experimental ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , coeficiente de emissão de Einstein (A), e a eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ) dos níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$ ).

Figura 1.1 - Ilustração da preparação e da formação do material híbrido orgânico-inorgânico à base de sílica gel contendo íons lantanídeos covalentemente ligados em suas superfícies



## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos contendo complexos de íons lantanídeos trivalentes de EDTA covalentemente ligados à superfície da sílica-gel e ligantes dicetonatos atuando como sensibilizadores de luminescência dos centros metálicos. Neste contexto, buscou-se também investigar a influência de agentes sililantes de diferentes tamanhos de cadeia carbônica na modificação do derivado de EDTA e dos ligantes *antenas* na transferência de energia intramolecular ligante-metal. Para alcançar o objetivo geral proposto, os seguintes objetivos específicos foram almejados:

### 1.1.2 Objetivos específicos

- ✓ Preparar os materiais híbridos orgânico-inorgânicos com diferentes agentes sililantes, tais como, (3-aminopropil)trimetoxissilano (APTS), [3-(2-aminoetilamino)-propil]-trimetoxissilano (DAPTS) e 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxissilano (TAPTS).
- ✓ Modificar a sílica gel funcionalizada com derivados de EDTA utilizando uma rota sintética heterogênea;
- ✓ Adsorver íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ) sobre a superfície dos materiais híbridos contendo EDTA;
- ✓ Preparar novos materiais híbridos luminescentes pela coordenação de ligantes  $\beta$ -dicetonatos, tais como, acetilacetionato (acac), benzoilacetionato (bzac), dibenzoilmetanato (dbm) e tenoiltrifluoroacetionato (tta), aos íons lantanídeos adsorvidos na superfície dos materiais híbridos;
- ✓ Caracterizar os materiais híbridos através das técnicas de análises elementar de C, H e N, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), titulação complexométrica com EDTA, análises térmicas e espectroscopia de reflectância na região UV-VIS.

- ✓ Investigar as propriedades luminescentes dos novos materiais híbridos de íons lantanídeos covalentemente ligados às superfícies da sílica gel modificadas com luminescência sensibilizada pelos ligantes  $\beta$  dicetonatos;
- ✓ Determinar os parâmetros espectroscópicos: taxas radiativas ( $A_{\text{rad}}$ ) e não-radiativas ( $A_{\text{nrad}}$ ) do estado emissor, parâmetros de intensidade ( $\Omega_{\lambda=2}$  e 4) e eficiência quântica de emissão ( $\eta$ );
- ✓ Determinar o grau de pureza na luz emitida nas coordenadas de cores (x, y) CIE de emissão nos materiais híbridos.

# *CAPÍTULO 2*

## *REVISÃO DA LITERATURA*





## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Características Gerais sobre a Estrutura de Níveis de Energia dos íons $\text{Ln}^{3+}$

As propriedades químicas e físicas dos íons lantanídeos trivalentes estão associadas com a extensão radial dos orbitais 4f, a qual é menor que aquelas dos orbitais 5s e 5p. Estes últimos exercem um forte efeito de blindagem do ambiente químico sobre os orbitais 4f, impedindo uma sobreposição mais efetiva entre os orbitais do centro metálico e dos ligantes e, consequentemente, contribuem para um alto caráter eletrostático na ligação metal-ligante [32]. Além disso, a elevada carga iônica juntamente com esse feito de penetração impõe aos íons  $\text{Ln}^{3+}$  um comportamento de ácidos duros, segundo a definição de ácidos e bases duros e moles de Pearson [33,34]. Portanto, estes centros metálicos mostram uma maior habilidade para serem coordenados por ligantes que apresentam preferencialmente os átomos de nitrogênio e oxigênio como doadores. A ausência de interações efetivas com os orbitais dos ligantes também confere aos íons  $\text{Ln}^{3+}$  propriedades espectroscópicas singulares tais como bandas de emissão e excitação com linhas extremamente finas, as quais têm sido extensivamente exploradas para aplicações práticas como marcadores luminescentes, ensaios fluoroimunológicos, mostradores para dispositivos eletrônicos, entre outros [7,11].

Em uma primeira aproximação, a estrutura de níveis de energia da configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^N$  dos íons lantanídeos trivalentes pode ser descrita com base no acoplamento de Russell-Saunders por um conjunto de três números quânticos de momentos angulares: momento angular de spin total (S), momento angular orbital total (L), e momento angular total (J). Os níveis de energia descritos por esses números quânticos,  $^{2S+1}L(\tau)_J$ , resultam das repulsões eletrônicas e do acoplamento spin-orbita, sendo  $\tau$  um número quântico adicional que diferencia termos com valores idênticos de L e S. No entanto, devido ao alto acoplamento spin-orbita, uma melhor descrição quantitativa para os níveis dos íons livres é efetuada pela aplicação do esquema de acoplamento intermediário, em que cada nível é representado por uma combinação de diferentes estados  $^{2S+1}L(\tau)_J$ . Por exemplo, a função de onda do nível  $^7F_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  neste esquema de acoplamento é dada por:  $0,9680 \ ^7F_0 + 0,0016 \ ^5D(2)_0 + 0,1659 \ ^5D(3)_0 - 0,1815 \ ^5D(1)_0$  [35].

As energias e as funções de onda de um íon  $\text{Ln}^{3+}$  são geralmente determinadas através de um processo de diagonalização da matriz de energia. Neste caso, os elementos de matriz são os termos  $\langle \Psi_{1^{\eta} \tau S L J M} | H | \Psi_{1^{\eta} \tau S' L' J' M'} \rangle$ , em  $H$  é o operador hamiltoniano e  $\Psi_{1^{\eta} \tau S L J M}$  e  $\Psi_{1^{\eta} \tau S' L' J' M'}$  são as funções de base da configuração  $4f^N$ . Nos cálculos, as integrais angulares são determinadas exatamente enquanto que as integrais radiais são tratadas com parâmetros ajustáveis. Deste modo, tais parâmetros são obtidos por um processo de ajuste de mínimos quadrados minimizando as diferenças nas energias calculadas e experimentais dos níveis. Neste contexto o Hamiltoniano do íon livre pode ser descrito pela [equação 2.1](#):

$$H_{\text{ionlivre}} = E_{\text{ave}} + \sum_{k=2,4,6} F^k f_k + \zeta_{4f} A_{SO} + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \sum_{i=2,3,4,6,7,8} T^i t_i + \sum_{l=0,2,4} M^l m_l + \sum_{k=2,4,6} P^k p_k \quad (2.1)$$

O parâmetro  $E_{\text{ave}}$  representa a energia média da configuração  $4f^N$  e leva em consideração a energia cinética dos elétrons em relação com o núcleo. Os parâmetros  $F^k$  ( $k=2, 4$  e  $6$ ) estão associados às repulsões intereletrônicas. Já os parâmetros  $\zeta_{4f}$ , ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) e  $T^i$  ( $i=2, 3, 4, 6, 7$  e  $8$ ), são respectivamente a constante de acoplamento spin-orbita e os parâmetros de interação de configuração de três corpos. As interações magnéticas são representadas pelos parâmetros  $M^l$  ( $l=0, 2$  e  $4$ ) e  $P^k$  ( $k=2, 4$  e  $6$ ). Os fatores  $f_k$  e  $A_{so}$  correspondem as integrais angulares das interações eletrostáticas e spin-orbita, respectivamente.  $L$  é o momento angular total,  $G(G_2)$  e  $G(R_7)$  são os operadores de Casimir para os grupos  $G_2$  e  $R_7$ . O termo  $t_i$  e ( $m_l$  e  $p_k$ ) são respectivamente os operadores de três partículas e correções magnéticas. Alguns valores típicos destes parâmetros para os compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  estão apresentados na [Tabela 2.1](#).

Na ausência de qualquer interação externa a degenerescência do nível de energia  $^{2S+1}L(\tau)_J$  do íon  $\text{Ln}^{3+}$  é igual  $2J+1$ . No entanto essa degenerescência pode ser removida por um campo magnético externo (efeito Zeeman), ou ainda, por um campo ligante ao redor do centro metálico. É importante ressaltar que no primeiro caso ocorre uma completa remoção da degenerescência, enquanto que no segundo, a estrutura de níveis de energia dependerá da simetria ao redor do íon devido ao campo ligante. Adicionalmente, quando o número de elétrons é ímpar, mesmo em situações onde a simetria, ao redor do íon é baixa, a

degenerescência não pode ser completamente removida pelo campo ligante sendo no mínimo igual a  $J+1/2$ , como descrito pelo teorema de Kramers [36].

Tabela 2.1 - Parâmetros médios para íon livre  $\text{Eu}^{3+}$  [37]

Parâmetro	Valores ( $\text{cm}^{-1}$ )	Parâmetro	Valores ( $\text{cm}^{-1}$ )
$E_{AVE}$	63736	$T^6$	-330
$F^2$	82786	$T^7$	380
$F^4$	59401	$T^8$	370
$F^6$	42644	$\zeta_{4f}$	1332
$A$	19,80	$M^0$	2,38
$B$	-617	$M^2$	1,33
$\Gamma$	1460	$M^4$	0,90
$T^2$	370	$P^2$	303
$T^3$	40	$P^4$	227
$T^4$	40	$P^6$	152

Os estados de energia oriundos do efeito do campo ligante (*níveis Stark*) sobre os elétrons 4f são caracterizados pelas representações irredutíveis,  $\Gamma_i$ , do grupo pontual do ambiente químico ao redor do íon  $\text{Ln}^{3+}$ . Ao contrário do que ocorre nos metais de transição, em que efetiva sobreposição dos orbitais d de valência com os orbitais dos ligantes resultam em grandes desdobramentos nos estados de energia, nos íons  $\text{Ln}^{3+}$  o desdobramento dos níveis de energia pelo campo cristalino é da ordem de  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ . Neste caso, o campo cristalino pode ser considerado como uma pequena perturbação na estrutura de níveis de energia desses íons livres.

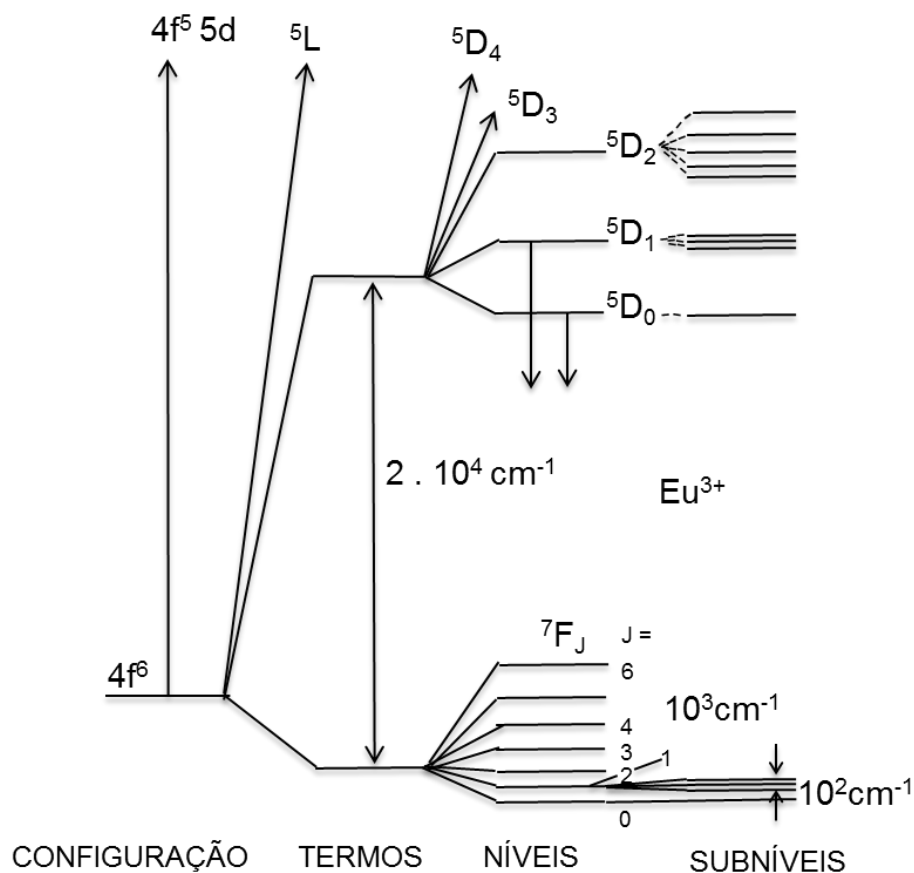
O operador Hamiltoniano associado ao campo cristalino, ou seja, considerando um modelo de cargas pontuais no qual os íons  $\text{Ln}^{3+}$  se encontram, pode ser dado pela seguinte equação: 2.2: [37,38]

$$H_{CC} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k B_q^k C_q^k \quad (2.2)$$

Em que  $B_q^k$  são chamado de parâmetros de campo cristalino e incluem as integrais radiais, enquanto que  $C_q^k$  são os operadores tensoriais de posto k que se transformam como os harmônicos. É importante ressaltar que em sistemas que não possuem centros de inversão sobre o centro metálico, os valores de k podem assumir valores pares ou ímpares. No entanto,

quando se restringe somente aos estados puros da configuração  $4f^N$ , os valores de  $k$  ficam restritos aos valores de  $k = 2, 4$  e  $6$ , devido às regras de paridade e triangularidade para os orbitais  $f$ . Os valores ímpares são somente importantes quando são levados em consideração misturas de estados de configurações de paridades opostas. Apesar dessas misturas serem de pequenas magnitudes, seus efeitos são a chave para a explicação das intensidades das transições intraconfiguracionais  $4f-4f$ , como será descrito subsequentemente. [Figura 2.1](#) Já os valores de  $q$  estão diretamente relacionados com a simetria do ambiente químico ao redor do íon  $\text{Ln}^{3+}$ . Assim, o número de parâmetros  $B_q^k$  independentes depende do grupo pontual e aumenta significativamente à medida que a simetria do ambiente químico diminui.

Figura 2.1 - Diagrama parcial de energia do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^4F_6$ ) mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas (termos), acoplamento spin-órbita (níveis) e os efeitos de campo cristalino (subníveis). As setas para baixo indica decaimento dos estados excitados  $^5D_0$  e  $^5D_1$  através do qual ocorre o processo de luminescência



A título de ilustração estão apresentados abaixo o Hamiltoniano de campo cristalino para as simetrias  $O_h$  e  $C_{2v}$ . [39]

$$H_{CC} = \sum_{i=0}^n \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k B_q^k C_q^k \quad (2.3)$$

$$H_{D_{2d}} = B_0^2 C_0^2 + B_0^2 C_0^4 + B_4^4 (C_{-4}^4 + C_4^4) + B_0^6 C_0^6 + B_4^6 (C_{-4}^6 + C_4^6) \quad (2.4)$$

De forma similar aos parâmetros de íon livre, os parâmetros  $B_q^k$  são determinados através de ajustes feitos nos dados espectrais usando o método dos mínimos quadrados.

Quando o centro metálico se encontra em um ambiente químico, os números quânticos  $J$ 's não são rigorosamente bons números quânticos. Nesta situação, o campo cristalino não somente contribui para o desdobramento dos níveis de energia em estados de energia  $^{2S+1}L_J(\Gamma_i)$ , porém, também promove a mistura dos níveis de energia com valores diferentes de  $J$ . A condição necessária para que dois níveis  $J$  e  $J'$  se misturem é que  $-M_J + q + M_{J'} = 0$ . Ou seja, o estado de energia  $^{2S+1}L_J(\Gamma_i)$  pode ser descrito como uma combinação de níveis de energia com diferentes valores de  $J$ 's, porém com suas componentes no ambiente químico se transformando de acordo com a mesma representação irredutível  $\Gamma_i$  do grupo pontual. Esse efeito de mistura exerce um papel extremamente importante sobre as propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos trivalentes. Por exemplo, quando o íon  $\text{Eu}^{3+}$  encontra-se em ambientes químicos de simetrias  $C_n$ ,  $C_{nv}$  ou  $C_s$ , a contribuição do nível  $^7F_2$  no nível  $^7F_0$  é considerada significativa e contribui para a relaxação da regra de seleção envolvendo  $J=J'=0$ . [40]

### 2.1.1 Transições intraconfiguracionais-4f

Os espectros de absorção ou emissão de compostos de coordenação de íons lantanídeos são geralmente caracterizados por bandas que podem ser associadas às seguintes transições eletrônicas: i) transições interconfiguracionais  $4f^N \rightarrow 4f^N 5d^1$ ; ii) transições

intraconfiguracionais ( $4f^N \rightarrow 4f^N$ ); ii) transições intraligantes (geralmente  $S_0 \rightarrow S_n$  ou  $T \rightarrow S_0$ ); iii) transições de transferências de carga ligante-metal (TCLM) e metal-ligante (TCML); e iv) transições intraconfiguracionais- $4f^N$ .

i) **Transições interconfiguracionais  $4f^N \rightarrow 4f^N 5d^1$**

As bandas características dessas transições eletrônicas surgem geralmente nas regiões ultravioleta (UV ou UVV) e são de difícil caracterização. Considerando que estas transições são permitidas pelo mecanismo de dipolo-elétrico, porque envolvem estados de paridades opostas, e devido à grande extensão radial dos orbitais 5d, essas bandas são largas, de alta intensidade, exibem grande deslocamento Stokes e tempos de vida de emissão extremamente curtos. Além disso, estas bandas apresentam um grande deslocamento de baricentro quando o ambiente químico é alterado. [41]

ii) **Transições intraligantes**

Devido à fraca interação dos orbitais dos ligantes com os orbitais 4f dos centros metálicos, essas transições são, em uma boa aproximação, consideradas como aquelas do ligante livre fracamente perturbada pelo centro metálico. As principais transições intraligantes em compostos de coordenação de íons  $Ln^{3+}$  são as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  que ocorrem nas regiões UV próximo e visível. As bandas associadas à essas transições são geralmente as mais intensas nos espectros de absorção por apresentarem coeficientes de absorptividade muito altos, quando comparados com as transições intraconfiguracionais- $4f^N$  dos íons  $Ln^{3+}$ . Em compostos contendo íons lantanídeos as posições dos estados eletrônicos associados à essas transições são determinadas através dos espectros de absorção e/ou emissão.

iii) **Transições de transferência de carga**

As principais transições desse tipo em compostos de coordenação de íons lantanídeos são aquelas que envolvem a transferência de carga dos ligantes para o metal (TCLM). As bandas atribuídas a essas transições podem surgir em uma ampla faixa espectral, indo desde o UVV

até a região do visível, dependendo da natureza do ligante e do metal encontrados no complexo. As transições de TCLM de menores energias surgem nos compostos contendo os centros metálicos  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  por serem mais facilmente reduzidos quando comparados com outros íons  $\text{Ln}^{3+}$ . Na literatura é reportado um grande número de trabalhos sobre estados de TCLM em compostos com ligantes  $\beta$ -dicetonatos, [42,43] éteres de coroa, [44], carboxilatos [45], ditilcarbamatatos [42,46,47], entre outros. Como demonstrado recentemente, a posição da banda de TCLM em compostos de coordenação de íons lantanídeos é extremamente sensível não somente ao tipo de ligante, mas também à fatores estruturais e estéricos que promovem diferentes interações ligante-metal [48]. No que tange às propriedades luminescentes, apesar do estado de TCLM poder atuar como sensibilizador de luminescência de íons lantanídeos trivalentes, estudos teóricos realizados por Faustino e colaboradores [49], indicaram que o principal efeito do estado de TCLM é a supressão da luminescência. Em particular, quando os estados excitados singlete e tripleto dos ligantes encontram-se em aproximadamente 30.000 e 20.000  $\text{cm}^{-1}$ , a luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  quase que completamente suprimida por estados de transferência de carga entre 5.000 e 2.000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### iv) **Transições intraconfiguracionais-4f:**

Nos espectros de absorção e emissão essas transições são caracterizadas como bandas extremamente finas e de intensidades muito baixas, e são somente observadas quando encontram-se distantes das bandas mais intensas devido às transições intraligantes ou de TCLM. Nos espectros de emissão de compostos de coordenação, estas bandas são mais facilmente observadas nos sistemas que exibem intensidades de fosforescência muito baixas. É importante ressaltar que em sistemas híbridos orgânico-inorgânico as bandas associadas às transições intraconfiguracionais-4f são mais alargadas que aquelas em compostos moleculares e raramente exibe desdobramentos característicos das perturbações do ambiente químico, devido à heterogeneidade de sítios distribuídos no material.

O comportamento espectroscópico das transições intraconfiguracionais-4f reflete a natureza interna dos orbitais 4f e o efeito de blindagem do ambiente químico pelos orbitais mais externos 5s e 5p. Como mencionado anteriormente, a perturbação do campo ligante, através de suas componentes ímpares, promove a mistura dos estados da configuração  $4f^N$  com aqueles de configurações de paridades opostas  $4f^{N-1}nl$ , ou ainda, o acoplamento

*Franklin Pessoa Aguiar*

vibrônico que envolve modos vibracionais assimétricos. [50,51]. Esses dois mecanismos contribuem para a relaxação da regra de seleção por paridade “*regra de Laporte*”, a qual estabelece que as transições eletrônicas de dipolo-elétrico (DE) devem ser observadas somente quando ocorre uma variação na paridade do sistema ( $\Delta l = \pm 1$ ). O primeiro mecanismo somente contribui para a relaxação desta regra para os compostos em que o íon lantanídeo encontra-se em ambiente químico assimétrico, enquanto que o segundo é principalmente aplicável para sistemas centrossimétricos. As transições eletrônicas que surgem como o resultado dessa relaxação são denominadas de *transições de dipolo-elétrico forçado* (DEF). Apesar das transições intraconfiguracionais-4f serem permitidas por dipolo-magnético (DM,  $\Delta l = 0$ ) e quadrupolo-elétrico (QE,  $\Delta l = 0, \pm 2$ ), as contribuições do mecanismo de DM são geralmente de mesma magnitude ou inferiores aquelas de DEF e as transições de QE raramente são identificadas.

Teoricamente, a intensidade de uma transição eletrônica é proporcional ao quadrado de uma integral que envolve as funções de onda dos dois estados da transição e um operador que acopla esses estados e expressa a natureza da interação da radiação com a matéria. De acordo com a *Teoria Judd-Ofelt*, as taxas de emissão espontânea para as transições de DE e DM de transições intraconfiguracionais-4f envolvendo dois níveis  $\psi_J$  e  $\psi_{J'}$  são expressas pela equação (2.5). [52]

$$A_{rad} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J+1)} \left[ \frac{n(n^2+2)^2}{9} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle \psi_J \| U^{\lambda} \| \psi_{J'} \rangle^2 + n^3 \left( \frac{eh}{4\pi mc} \right)^2 \langle \psi_J \| L + 2S \| \psi_{J'} \rangle^2 \right] \quad (2.5)$$

Em que o primeiro e segundo termos entre colchetes representam as contribuições de dipolo elétrico forçado e dipolo-magnético, respectivamente.  $\nu$  é o baricentro da energia da transição,  $h$  é a constante de Planck e  $n$  é o índice de refração do meio. Os parâmetros  $\Omega_{\lambda}$  na contribuição de DEF são denominados de parâmetros de Judd-Ofelt e são geralmente obtidos através dos dados de absorção ou emissão por meio de ajustes das intensidades teóricas àsquelas obtidas experimentalmente. As expressões que contêm as funções de onda são os elementos de matriz duplamente reduzidos e podem ser obtidos em tabelas na literatura. Esses elementos são adimensionais e independentes do ambiente químico.

Com base no tratamento teórico, algumas regras de seleção para as transições intraconfiguracionais-4f em compostos de íons lantanídeos são obtidas, as quais encontram-se apresentadas na Tabela 2.2. É importante ressaltar que as regras de seleção por simetria são



igualmente importantes para determinar se uma transição é permitida ou proibida. Neste caso, escrevendo as representações irredutíveis dos estados de campo cristalino iniciais e finais como  $\Gamma_i$  e  $\Gamma_f$ , e a dos operadores dos momentos de dipolo elétrico e magnético como  $\Gamma_{ED}$  e  $\Gamma_{MD}$ , para uma transição ser permitida por simetria os produtos diretos  $\Gamma_i \times \Gamma_{ED} \times \Gamma_f$  e  $\Gamma_i \times \Gamma_{MD} \times \Gamma_f$  devem conter  $\Gamma_1$  (a representação totalmente simétrica do grupo). As representações irredutíveis  $\Gamma_{ED}$  e  $\Gamma_{MD}$  se transformam como vetores de coordenadas cartesianas (x, y, z) e rotações ( $R_x, R_y, R_z$ ) no grupo pontual, respectivamente.

Tabela 2.2 - Regras de seleção SLJ para transições eletrônicas de íons lantanídeos [53]

Tipo de transição	Regras de seleção SLJ	Magnitude de força do oscilador
1. Interconfiguracional $4f^N-4f^{N-1}5d$ (mudança de paridade)- Dipolo elétrico ( <u>DE</u> )	$\Delta S=0$ ; $ \Delta L  \leq 1$ ; $ \Delta J  \leq 1$ ; $J=0 \leftrightarrow J'=0$ e $L=0 \leftrightarrow L'=0$ são proibidos.	$\sim 0.01-1$
2. Intraconfiguracional-Judd-Ofelt forçado (induzido) $4f^N$ <u>DE</u>  (nenhuma mudança na paridade)	$\Delta S=0$ ; $ \Delta L  \leq 6$ ; $ \Delta L =2, 4, 6$ ; $ \Delta J  \leq 6$ ; $ \Delta J =2, 4, 6$ . Isto implica que $J=0 \leftrightarrow J'=0$ e $L=0 \leftrightarrow L'=0$ são proibidos.	$\sim 10^{-4}$ do <u>DE</u>
3. Intraconfiguracional-Dipolo Magnético $4f^N$ (DM)	$\Delta S=0$ ; $\Delta L=0$ ; $ \Delta J  \leq 1$ ; $J=0 \leftrightarrow$ $J'=0$ é proibido.	$\sim 10^{-6}$ do <u>DE</u>
4. Intraconfiguracional-Quadrupolo elétrico $4f^N$ (QE)	$\Delta S=0$ ; $ \Delta L  \leq 2$ ; $ \Delta J  \leq 2$ ; $J=0$ $\leftrightarrow J'=0, 1$ e $L=0 \leftrightarrow L'=0, 1$ são proibidos.	$\sim 10^{-10}$ do <u>DE</u>
5. Intraconfiguracional-Dipolo elétrico $4f^N$ acoplamento vibrônico	O mesmo que forçada (induzida) <u>DE</u> .	$\sim 10^{-7}-10^{-10}$ do <u>DE</u>

Apesar da regra de seleção por spin estabelecer que as transições permitidas são aquelas em que não ocorrem variação no momento de spin ( $\Delta S=0$ ), esta regra de seleção pode ser relaxada pela mistura de termos de spins diferentes através do acoplamento spin-orbita. Outro aspecto importante é que as regras de seleção em J também não são rigorosamente obedecidas devido à mistura de J's promovida pelas misturas de níveis na presença do campo cristalino. Portanto, as regras de seleção são definidas com base em certas aproximações que em um sistema real nem sempre são rigorosamente obedecidas. Por exemplo, as transições mais importantes nos espectros de emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  são aquelas associadas às transições proibidas por spin  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  e  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ , respectivamente. Além disso, a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  não obedece a regra de seleção em J ( $J=J' \neq 0$ ). Consequentemente, o

que definimos aqui como *proibida* ou *permitida* deve ser compreendido como de *baixa intensidade* ou de *alta intensidade*.

Quando essas regras de seleção são levadas em consideração é possível determinar o número de bandas esperado quando o centro metálico encontra-se em um ambiente químico com determinada simetria. No entanto, quando os dois estados envolvidos na transição são degenerados e o espectro é registrado à temperatura ambiente, este processo torna-se uma tarefa difícil. No entanto, nos espectros de emissão dos compostos com o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , o principal nível emissor  $^5\text{D}_0$  é não degenerado e, portanto, não se desdobra na presença de ambientes químicos. Neste caso, o número de picos em cada banda nos espectros é devido, unicamente, aos desdobramentos dos níveis de menores energias ( $^7\text{F}_{J=0-6}$ ), os quais refletem a simetria do ambiente químico ao redor do centro metálico (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 - Número de subníveis do termo  $^{2S+1}\text{L}_J$  (em que  $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  e  $6$ ) em diferentes classes de simetria

Classificação de Simetria	Grupos Pontuais	$J = 0$	$J = 1$	$J = 2$	$J = 3$	$J = 4$	$J = 5$	$J = 6$
Icosaedral	$\text{I}_h, \text{I}$	1	1	1	2	2	3	4
Cúbica	$\text{O}_h, \text{O}, \text{T}_d, \text{T}_h, \text{T}$	1	1	2	3	4	4	6
Octogonal	$\text{D}_8, \text{C}_{8v}, \text{S}_8, \text{D}_{4d}$	1	2	3	4	6	7	8
Hexagonal	$\text{D}_{6h}, \text{D}_6, \text{C}_{6v}, \text{C}_{6h}, \text{C}_6, \text{D}_{3h}, \text{C}_{3h}$	1	2	3	5	6	7	9
Pentagonal	$\text{D}_{5h}, \text{D}_5, \text{C}_{5v}, \text{C}_{5h}, \text{C}_5$	1	2	3	4	5	7	8
Tetragonal	$\text{D}_{4h}, \text{D}_4, \text{C}_{4v}, \text{C}_{4h}, \text{C}_4, \text{S}_4, \text{D}_{2d}$	1	2	4	5	7	8	10
Trigonal	$\text{D}_{3d}, \text{D}_3, \text{C}_{3v}, \text{C}_{3i} (= \text{S}_6), \text{C}_3$	1	2	3	5	6	7	9
Ortorrômbica	$\text{D}_{2h}, \text{D}_2, \text{C}_{2v}$	1	3	5	7	9	11	13
Monoclínico	$\text{C}_{2h}, \text{C}_2, \text{C}_s$	1	3	5	7	9	11	13
Triclínico	$\text{C}_1, \text{C}_i$	1	3	5	7	9	11	13

Apesar dos mecanismos inicialmente propostos por Judd e Ofelt explicarem o surgimento de transições intraconfiguracionais-4f nos compostos de íons lantanídeos, os valores das intensidades para algumas transições previstas com base nesses mecanismos são muito diferentes dos valores experimentais. No entanto, tal fato foi contornado considerando um mecanismo adicional denominado de acoplamento dinâmico (AD). [54–56], Este

mecanismo estabelece que sob o campo de radiação, os ligantes sofrem distorções nas suas nuvens eletrônicas o que induz um momento de dipolo adicional ao sistema. Portanto, as intensidades das transições são sensíveis à polarizabilidade ( $\alpha$ ) dos ligantes coordenados aos centros metálicos. Como resultado desse momento de dipolo adicional, ocorre um aumento nas intensidades das transições, principalmente, naquelas em que  $\Delta J = 2$ , as quais são denominadas de *transições hipersensíveis*. Dentre as transições desta natureza, a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  é, de longe, a mais investigada. [57]

A facilidade no tratamento dos dados espectrais do íon  $\text{Eu}^{3+}$  não ocorre apenas em nível qualitativo, mas também quantitativo. O fato da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  ser permitida somente por dipolo-magnético (DM), enquanto que as outras transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2, 4 \text{ e } 6}$  são permitidas por dipolo-elétrico (DE), tem sido usado como um artifício para a determinação das intensidades experimentais quantitativas. Portanto, a transição de dipolo-magnético é insensível ao ambiente químico, e conseqüentemente, a intensidade dessa da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , cuja taxa radiativa é igual a  $3,1 \cdot 10^{-10} \eta^3 \cdot \nu_{01}^3$ , é tomada como uma referência interna para a determinação das intensidades relativas das transições de DE. Uma expressão bastante simples tem sido utilizada para este propósito, como apresentada a seguir: [52]

$$A_{0J} = A_{01} \left( \frac{S_{0J}}{S_{01}} \right) \left( \frac{\sigma_{01}}{\sigma_{0J}} \right) \quad (2.6)$$

Em que  $S_{0J}$  e  $S_{01}$  referem-se às intensidades integradas das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , enquanto que  $\sigma_{0J}$  e  $\sigma_{01}$  são seus respectivos baricentros. É importante mencionar que em muitos compostos do íon  $\text{Eu}^{3+}$  a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$  geralmente possui intensidade muito baixa ou não é observada. Conseqüentemente, sua taxa radiativa  $A_{06}$  não é apresentada.

Além das simplicidade para as determinações das taxas radiativas das transições  $A_{0J}$ , nos compostos do íon  $\text{Eu}^{3+}$  é também possível determinar diretamente os valores experimentais dos parâmetros Judd-Ofelt  $\Omega_\lambda$ . Isso deve-se ao fato de existir uma correlação direta entre a taxa  $A_{0J}$  e o parâmetro  $\Omega_\lambda$  em que  $\lambda=J$ , como expressa pela equação 2.7:

$$\Omega_{\lambda} = \frac{4e^2\sigma^3 A_{0J}}{3hc^3 \chi \langle 7_{F_J} \| U^{(\lambda)} \| 5_{D_0} \rangle^2} \quad (2.7)$$

Os valores dos parâmetros  $\Omega_{\lambda}$  têm sido amplamente investigados na literatura e interpretados em termos de fatores geométricos e polarizabilidade de ambiente químico do centro metálico. Recentemente, Malta e colaboradores [58] demonstraram que o parâmetro  $\Omega_2$  é mais sensível ao primeiro tipo de fator, enquanto que as alterações em  $\Omega_4$  refletem melhor as variações na polarizabilidade dos ligantes.

Em sistema moleculares homonucleares, em que somente um sítio de simetria é encontrado para o centro metálico, os valores das taxas  $A_{0J}$  e dos parâmetros  $\Omega_{\lambda}$  têm interpretações mais específica e refletem diretamente aquela vizinhança química do centro metálico. No entanto, em materiais híbridos, devido à heterogeneidade de sítios, os valores destes parâmetros e o tempo de vida do estado emissor correspondem a valores médios dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  no material. [59] O inverso do tempo de vida de emissão corresponde à soma das taxas radiativas e não-radiativas,

$$A_{\text{total}} = A_{\text{rad}} + \sum_i A_{\text{nr}}^i. \quad (2.8)$$

De posse da taxa radiativa total,  $A_{\text{rad}} = \Sigma A_{0J}$  e os valores de tempo de vida é possível determinar os valores de eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ) (equação 2.9).

$$\eta = A_{\text{rad}} \cdot \tau_{\text{av}} \cdot 100 \quad (2.9)$$

Tabela 2.4 - Descrições das transições observadas no espectro de luminescência dos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ 

Transição <sup>a</sup>	Caráter Dipolo <sup>b</sup>	Intervalo de comprimento de onda (nm)	Intensidade relativa <sup>c</sup>	Observações
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	DE	570–585	vw a s	Observado apenas em simetria $\text{C}_n$ , $\text{C}_{nv}$ e $\text{C}_s$
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	DM	585–600	S	Intensidade largamente independente do ambiente
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	DE	610–630	s a vs	Hipersensibilidade de transição; intensidade fortemente dependente do ambiente
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	DE	640–660	vw a w	Transição proibida
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	DE	680–710	m a s	Intensidade dependente do ambiente químico, porém não hipersensível
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	DE	740–770	vw	Transição proibida
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	DE	810–840	vw a m	Raramente medidos e observados

a Apenas as transições a partir do nível  $^5\text{D}_0$  são mostradas.

b DE = transição induzida por dipolo magnético, DM = transição dipolo magnético.

c vw = muito fraco, w = fraco, m = médio, s = forte, vs = muito forte.

### 2.1.2 Transferência de energia em compostos de íons lantanídeos

A intensa luminescência apresentada por alguns compostos de coordenação de íons lantanídeos, em particular, aqueles contendo o íon  $\text{Eu}^{3+}$  intrigou os pesquisadores até o início dos anos 40, quando Weissman [60] investigou uma classe de compostos contendo salicialdeído, bezoilacetona, dibenzoilmetano e meta-nitrobenzilacetona como ligantes e sugeriu novos mecanismos justificando a intensa luminescência destes compostos. Esses compostos exibiam espectros com bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais. Considerando que estas transições são proibidas por paridade, Weissman sugeriu que o comportamento observado devia-se ao processo de transferência de energia intramolecular dos ligantes para os centros metálicos. Deste modo, esse processo de excitação indireta contornaria o baixo coeficiente de absorptividade molar intrínseca das transições intramoleculares dos íons lantanídeos ( $\epsilon \sim 10 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Em uma série de trabalhos publicados por Crosby e Whang [61–63] e seus colaboradores e por Sato e Wada, [64] essa sensibilização da luminescência dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  foi intensivamente investigada, resultando em um mecanismo de transferência de energia que envolve a participação dos estados singletos e

tripletos excitados dos ligantes como segue: i) O ligante absorve radiação na região UV passando para o estado singlete excitado  $S_1$ ; ii) Através do processo de cruzamento intersistema (CIS), o ligante adquire um estado tripleto excitado  $T_1$ ; iii) O ligante em seu estado tripleto excitado pode transferir energia para um nível excitado do íon lantanídeo; iv) Uma vez excitado, o íon lantanídeo pode emitir radiação cujo espectro de emissão reflete sua estrutura de níveis de energia. Esse efeito de transferência de energia intramolecular tem sido estabelecido na literatura como “*Efeito Antena*” [14,65]. No entanto, os estados excitados dos ligantes  $S_1$  e  $T_1$  podem perder energia por meio de processos radiativos, tais como, fluorescência ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) e fosforescência ( $T \rightarrow S_0$ ) ou por processos não-radiativos, os quais reduzem a eficiência no processo de sensibilização.

Levando em consideração o mecanismo acima, vários trabalhos de pesquisa tiveram como alvo principal estabelecer as posições relativas dos níveis de energia envolvidos que otimizem a transferência de energia intramolecular do ligante para o metal. Os estudos realizados por Sata e Wada [64] em compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  com ligantes  $\beta$ -dicetonatos evidenciaram que a transferência de energia é mais eficiente quando envolve o estado tripleto dos ligantes e o nível  $^5D_1$  do  $\text{Eu}^{3+}$  quando o primeiro encontra-se aproximadamente  $1200 \text{ cm}^{-1}$  acima do segundo (ou seja,  $3750 \text{ cm}^{-1}$  acima do nível emissor  $^5D_0$ ). Quando essa diferença de energia aumenta, a eficiência na transferência de energia diminui e volta a aumentar somente quando o estado tripleto torna-se ressonante com o nível  $^5D_2$ . No caso dos compostos com o íon  $\text{Tb}^{3+}$  as melhores condições de transferência de energia foram encontradas quando as diferenças de energia entre os estados tripletos dos ligantes e o nível emissor  $^5D_4$  encontravam-se em aproximadamente  $2400 \text{ cm}^{-1}$ . Estudos similares envolvendo compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  com ligantes poliaminocarboxilatos em solução aquosa estabeleceu que a transferência de energia é otimizada quando o estado tripleto encontra-se com energia entre  $1500$  e  $5000 \text{ cm}^{-1}$  acima do estado emissor  $^5D_0$ . [66]. É importante ressaltar que nenhuma sensibilização da luminescência do centro metálico é observada quando o estado tripleto encontra-se abaixo do estado emissor.

Os ligantes  $\beta$ -dicetonatos e carboxilatos encontram-se entre as classes de sensibilizadores de luminescência de íons lantanídeos mais investigados na literatura, tanto na química de compostos moleculares como em sistema híbridos orgânico-inorgânicos. Isso deve-se ao fato de pequenas alterações nas estruturas moleculares destes ligantes, tal como, a troca de um substituinte, que podem promover alterações significativas nas posições dos seus

níveis de energia. Por exemplo, quando os grupos metilas no ligante acetilacetionato são substituídos por um grupo trifluoro e um tiofeno, ocorre um abaixamento na energia do estado tripleto que era em aproximadamente  $23000\text{ cm}^{-1}$  para  $21000\text{ cm}^{-1}$ . No primeiro caso, o ligante é um bom sensibilizador para o íon  $\text{Tb}^{3+}$  e, no segundo, a transferência é mais eficiente para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ . [67]

Apesar do processo de transferência direta de energia intramolecular envolvendo estados singletos excitados de ligantes orgânicos para os níveis dos íons lantanídeos, sejam em compostos moleculares ou em materiais híbridos orgânico-inorgânicos, não ser completamente desconsiderado, estudos teóricos demonstraram que este são significativamente menores que aqueles envolvendo os estados excitados tripletos de menores energias [68]. A ausência de uma efetiva contribuição dos estados singletos na sensibilização da luminescência de íons lantanídeos, em particular, nos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , tem sido associada com o curto tempo de vida deste estado excitado e com a falta de uma boa condição de quase-ressonância com os níveis emissores dos centros metálicos. [41]

Outro estado envolvido na sensibilização de compostos de coordenação de íons lantanídeos é o estado de transferência de carga intraligante (ILCT). A participação dos estados ILCT's são mais frequentes nos complexos com ligantes heteroaromáticos (1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina, 8-hidroxiquinolina e seus derivados) ou em sistemas ou ligantes de outras classes modificados com grupos heteroaromáticos ou aminas. [69,70]. As transições associadas aos estados ILCT's são de difícil identificação, considerando que estas geralmente se sobrepõem com as bandas devido as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  de baixas energias. Uma característica importante das transições ILCT é que elas surgem em regiões de baixas energias, tornando possível a excitação de íons lantanídeos na região do visível, em particular, aqueles que emitem no infravermelho. Além disso, a natureza dipolar dos ligantes que apresentam ILCT's atribui aos complexos potencialidade para aplicações em óptica não-linear.[71].

As contribuições dos estados dos ligantes supracitados no processo de sensibilização da luminescência dos íons lantanídeos, não somente competem com os efeitos de perdas de energias diretas daqueles estados excitados para o estado fundamental do ligante, mas também podem ser através dos decaimentos não radiativos para estados excitados de transferência de carga ligante-metal (TCLM). Geralmente, os estados TCLM's ocorre em energias mais baixas para os compostos de coordenação com os íons  $\text{Ln}^{3+}$  que possuem os menores potenciais de

redução  $[\text{Eu}^{3+} (4f^6) / \text{Eu}^{2+} (4f^7) = -0,35 \text{ V}]$  e  $[\text{Yb}^{3+} (4f^{13}) / \text{Yb}^{2+} (4f^{14}) = 1,15 \text{ V}]$ . Consequentemente, a maior parte da atenção tem sido dedicada aos compostos com o íon  $\text{Eu}^{3+}$  em que o estado TCLM atua como um eficiente canal supressor de luminescência. Estudos quantitativos sobre a participação desses estados e sua influência nas propriedades luminescentes de compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  em que o estado singleto encontra-se em  $3000 \text{ cm}^{-1}$  e o estado tripleto está localizado em  $19000 \text{ cm}^{-1}$ , foram realizados por Faustino e colaboradores, [43,47] Os resultados desses estudos evidenciaram que o efeito supressor dos estados TCLM's é mais eficiente quando estes estados estão próximo ou abaixo do estado excitado tripleto (T) de menor energia do ligante ou inferior aos primeiros níveis excitados  $^5\text{D}_0$  e  $^5\text{D}_1$  do íon európio.

Além dos efeitos de supressão de luminescência exercidos por estados de transferência de carga ligante-metal de baixas energias, outro canal eficiente de supressão de luminescência são os processos não-radiativos causados por relaxação multi-fônons devido aos acoplamentos de modos vibracionais de energias altas, principalmente, O-H, C-H e N-H, com os níveis eletrônicos excitados do íon lantanídeo. O processo de supressão é mais eficiente para os íons  $\text{Eu}^{3+}$  quando grupos OH encontram-se em suas primeiras esferas de coordenação. De modo geral, quanto menor o número de *overtones* necessário para a transferência de energia entre o nível emissor do centro metálico e o nível vibracional, mais eficiente será a transferência de energia. Nos casos dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  o número de fônons que satisfazem este requisito em água e água deuterada são 3-4 (grupo OH) e 5-6 (grupo OD) e, 4 (grupo OH) e 7 (grupo OD), respectivamente. Considerando o efeito aditivo da relaxação multi-fônons por modos vibracionais de alta energia, algumas expressões foram desenvolvidas no sentido de quantificar o número de moléculas de água (q) na primeira esfera de coordenação dos centros metálicos (Equação 2.10). [72]

$$q = A \left( \frac{1}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{1}{\tau_{\text{D}_2\text{O}}} - B \right) \quad (2.10)$$

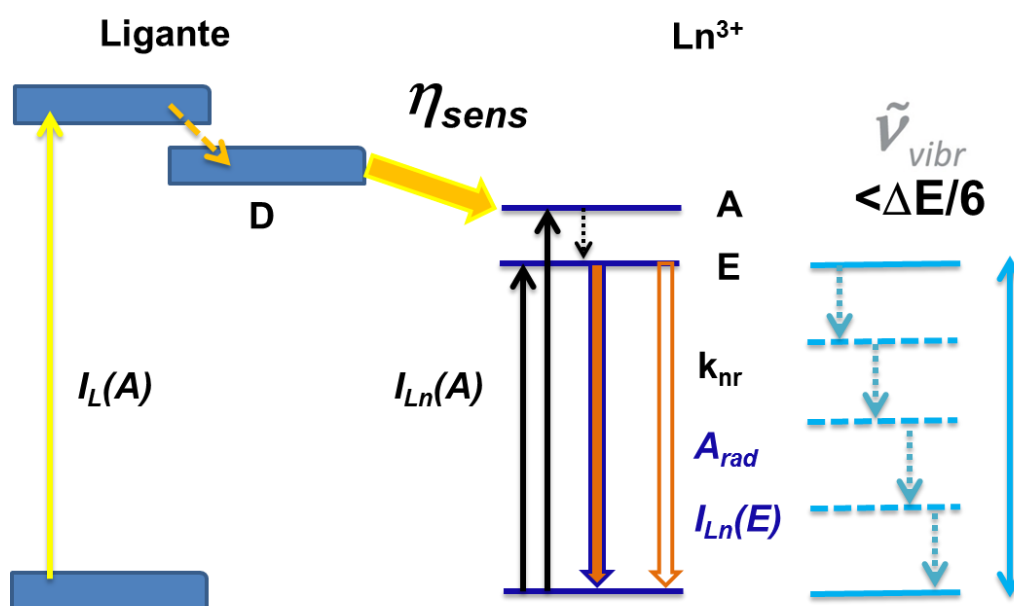
Em que A é igual a 1,11 (para  $\text{Eu}^{3+}$ ) e 5,0 (para  $\text{Tb}^{3+}$ ). O fator B depende do número de osciladores na primeira esfera de coordenação e são iguais a  $0,30 + 0,4n_{\text{OH}} + 0,4n_{\text{NH}} + 0,4n_{\text{CONH}}$



(para  $\text{Eu}^{3+}$ ) e 0 (para  $\text{Tb}^{3+}$ ). Como expresso pela equação 2.10, a luminescência do íon lantanídeo é extremamente prejudicada quando moléculas de solventes próticos (água, álcoois ou aminas primárias ou secundárias) encontram-se coordenadas ao centro metálico.

No entanto, esse efeito deletério da luminescência do centro metálico pode ser minimizado pela adição de ligantes que não contribuam com osciladores de alta energia na primeira esfera de coordenação dos íons lantanídeos Figura 2.2. Esses ligantes podem ser iônicos (ex: dicetonatos, carboxilatos, etc) ou ligantes neutros (ex: fosfinóxidos, heteroaromáticos, sulfóxidos, etc). A principal característica desses ligantes é que suas interações com o centro metálico sejam significativamente maiores que aquelas envolvendo os ligantes supressores. O efeito dessa supressão e a importância de ligantes adicionais que saturem a esfera de coordenação pode ser exemplificado pela comparação entre as eficiências quânticas de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  nos compostos:  $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\eta = 18\%$ ) e  $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2$  ( $\eta = 75\%$ ), em que tta é o ligante tenoiltrifluoroacetato e tppo é o ligante trifenilfosfinóxido.[67] É importante enfatizar aqui que, ao contrário do estado de transferência de carga que pode suprimir eficientemente tanto as energias de excitação dos estados dos ligantes quanto as energias de excitação dos centros metálicos, o efeito de relaxação multi-fônon suprime mais eficientemente as energias dos níveis do centro metálico.

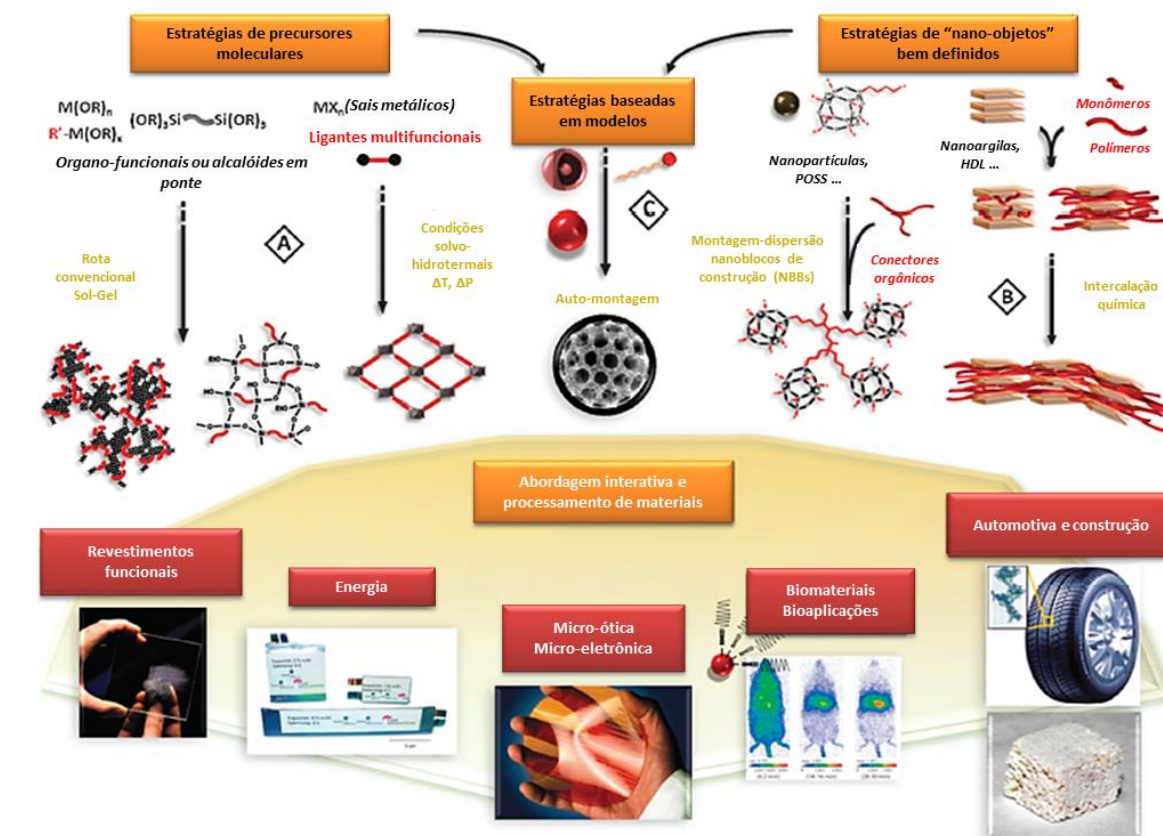
Figura 2.2 - Representação da transferência de energia em complexos  $\beta$ -dicetonatos [41]



### 2.1.3 Estratégias gerais de síntese para materiais híbridos

Materiais híbridos não só se limitam a abordagens baseadas processo sol-gel. A maioria das estratégias gerais para a síntese de uma vasta gama de materiais híbridos estão representadas esquematicamente na [Figura 2.3](#).

Figura 2.3 - Representação esquemática das rotas químicas descritas como A, B ou C, que podem ser utilizadas para a síntese de híbridos orgânicos-inorgânicos [2]



Diferentes rotas sintéticas têm sido desenvolvidas para a preparação de novos materiais híbridos funcionais avançados. Neste contexto, encontram-se a seguir uma visão geral das três principais rotas, as quais são geralmente classificadas como rotas A, B e C.

**Rotas A-** Estas envolvem os processos baseados na química sol-gel convencional, na utilização de precursores polifuncionais e, também, são considerados nesta classe o processo

hidrotermal para a obtenção de polímeros de coordenação tais como MOFs (*Metal Organic Frameworks*). As redes híbridas são geralmente obtidas via sol-gel por meio de hidrólise de alcóxidos metálicos condensados com ou sem alcóxidos metálicos simples organicamente modificados, podendo também ser adicionado o sal de um determinado íon metálico. Além dessa rota ser extremamente simples, esta destaca-se pelo seu baixo custo de preparação, contribuindo para a obtenção de uma grande variedade de materiais com uma infinidade de microestruturas, as quais podem exibir transparência nas formas de filmes ou monólitos, ou ainda serem obtidos na forma de pós.

Por outro lado, os materiais obtidos podem apresentar irregularidades em tamanho e heterogeneidade na composição química local. No sentido de alcançar um maior controle da estrutura local, duas metodologias têm sido utilizadas: i) A primeira envolve o uso de espécies precursoras contendo grupos em ponte, produzindo estruturas supramoleculares com maior grau de organização. Por exemplo, silsesquioxanos,  $X_3Si-R'-SiX_3$  onde  $R'$  é um grupo espaçador orgânico e  $X = Cl, Br, -OR$ ) [73–75]. ii) A segunda envolve as principais características da síntese hidrotermal realizada com temperaturas na faixa de 20 – 200 °C utilizando solventes aquosos, etanol, tolueno, DMF entres outros, dando origem a uma grande variedades de materiais híbridos microporosos como as zeólitas modeladas organicamente as quais têm sido utilizadas como adsorventes e catalisadores. Nesta última metodologia encontram-se também a obtenção de polímeros de coordenação utilizando espaçadores como rede de ancoramento íons metálicos. [76–80]

**Rota B** – Nesta rota os materiais híbridos são obtidos via intercalação ou montagem, ou ainda, através da intercalação e dispersão em materiais inorgânicos conhecidos como blocos de construção (*nanobuilding blocks, NBBs*). São exemplos dessa classe de materiais inorgânicos as nanopartículas organicamente pré ou pós-funcionalizada, *clusters, nano-core-shells* 100 e compostos lamelares [81,82]. Esses materiais podem atuar como suportes na obtenção de novos materiais híbridos funcionais [83]. Neste caso, a parte inorgânica é bem definida e possibilita uma menor reatividade em relação à hidrólise, bem como devido ao ataque de alcóxidos metálicos. Adicionalmente, os NBBs são materiais nanométricos e monodispersos e apresentam estruturas bem resolvidas, facilitando a caracterização do material híbrido formado. A versatilidade encontrada na obtenção destes materiais híbridos orgânico-inorgânicos concede imensa possibilidade de sínteses diferentes a serem

desenvolvidas com alto controle de sua estrutura semi-local, sendo bastante discutidas em vários trabalhos na literatura [84,85].

**Rota C-** Esta rota tem como base a automontagem de moléculas anfifílicas ou polímeros por um processo de polimerização sol-gel. Recentemente, a organização ou a texturização do crescimento redes híbridas ou inorgânicas moldada por surfactantes orgânicos têm sido bastante explorada [86–89]. Consequentemente, torna-se possível a obtenção uma faixa ampla de nanocompósitos ordenados a partir de dispersões de blocos inorgânicos em uma matriz híbrida [90]. Outra estratégia na síntese de redes híbridas, é a utilização de silsesquioxanos como ponte na metodologia de reação entre agentes surfactantes e os híbridos mesoporosos. Desta forma, os materiais obtidos possuem elevadas homogeneidades nos tamanhos de poros, proporcionando uma alta eficiência na modificação da superfície em que os grupos orgânicos funcionais encontram-se no interior das paredes da estrutura [91]. Estes materiais mesoporosos resultantes deste processo podem sofrer modificações adicionais no sentido de alcançar uma funcionalidade específica para o sistema.

De um modo geral, as rotas supracitadas evidenciam que as características química e física, além do processamento estão intrinsicamente conectadas na preparação de novos materiais híbridos. Ademais, novas metodologias que envolvem a combinação destas rotas e micro-moldagem foram desenvolvidas, nas quais estão sendo aplicada a separação de fases controladas, gotículas de emulsão, esferas de látex, fios bacterianos dentre outros [86,92]. O intuito é a construção de materiais híbridos e compósitos tão sofisticados quando os encontrados na natureza, tendo um impacto em suas diversas possibilidades de aplicações e desenvolvimento sustentável como alguns exemplos na [Figura 2.3](#).

#### **2.1.4 Desenvolvimento de materiais híbridos contendo íons lantanídeos**

O procedimento padrão para preparação de materiais híbridos contendo íons lantanídeos pelo processo sol-gel em que a parte orgânica encontra-se quimicamente ligada ao suporte inorgânico se dá através do uso de agentes sililantes previamente preparados que contenha ligantes capazes de se coordenarem afetivamente aos centros metálicos ou que

*Franklin Pessoa Aguiar*

apresente grupos sensibilizadores de luminescência. [93–96] Esses grupos são geralmente heteroamáticos [97,98], amidas [99,100], carboxilatos [101,102] ou dicetonatos. [103–105]. Dentre os agentes sililantes precursores para essas modificações os mais empregados são o 3-(trimetoxisilil)propil isocianato, 3-cloropropilmetoxisilano, 3-aminopropilmetosilano, 3-metacrililoxipropilmetoxisilano e o 3-glicidoxipropilmetoxisilano. Esta série de agentes sililantes é de grande importância na química de obtenção de novos agentes derivados do ácido tiosalicílico, considerando que a ligação dos grupos funcionais ocorre através do átomo de enxofre, preservando a habilidade quelante do grupo carboxilato [106]. O 3-(trimetoxisilil)propil isocianato é muito reativo e possibilita a formação de uma gama de novas espécies para a preparação de materiais híbridos funcionais (Figura 2.4 e Figura 2.5). São encontrados na literatura modificações de agentes sililantes com os ligantes 2-amino-5(4)-feniltriazole [99], aza crow-éteres com 16, 17 e 18 átomos, [99] carboxilatos aromáticos derivados de ácido p-aminobenzóico [107].

Figura 2.4 - Esquema exemplificando a síntese de cinco precursores na alteração do ácido tiosalicílico [108]

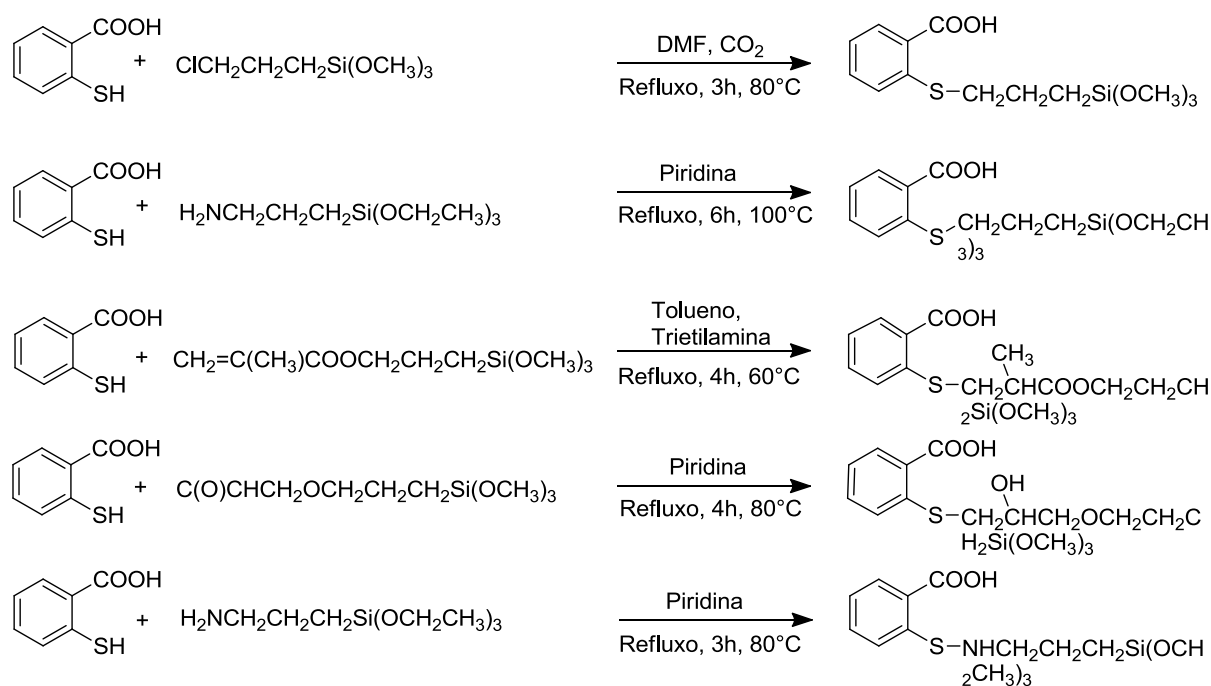
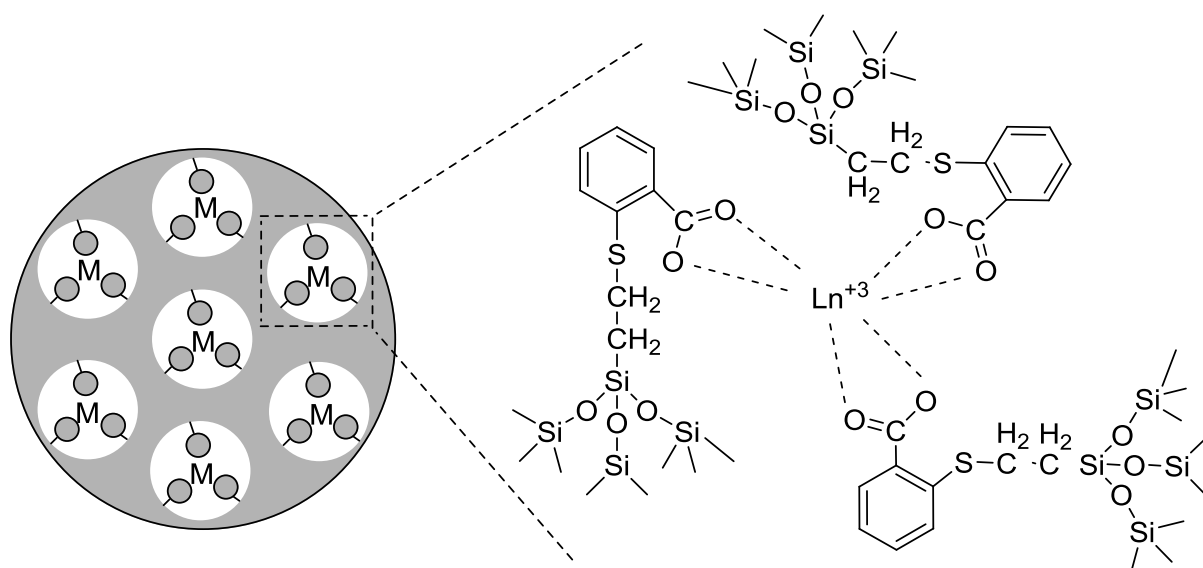


Figura 2.5 - Esquema para a os materiais híbridos com lantanídeos correspondentes a alteração do ácido tiosalicílico [108]



Na maioria destes casos, o ligante no agente sililante sintetizado é caracterizado pela presença de átomos doadores duros, segundo a definição de ácidos e bases duros e moles de Pearson,[33] os quais são capazes de se coordenarem aos íons lantanídeos trivalentes (ácidos duros). Estes ligantes geralmente apresentam grupos cromóforos que atuam como absorvedores de radiação eletromagnética e sensibilizadores da luminescência. No entanto, o processo sol-gel possibilita a obtenção de compostos em que a primeira esfera de coordenação dos íons lantanídeos é saturada com moléculas de água ou de outros solventes. No sentido de contornar esse aspecto deletério da luminescência, ligantes neutros ou iônicos de várias classes têm sido empregados como ligantes auxiliares durante o processo de síntese. Neste caso, os ligantes adicionais devem apresentar uma alta habilidade coordenante para os íons lantanídeos, com destaque para os ligantes neutros: heteroaromáticos, sulfóxidos, fosfinóxidos e iônicos:  $\beta$ -dicetonatos e carboxilatos. [109–111]

Os materiais híbridos preparados pelo processo sol-gel contendo os ligantes  $\beta$ -dicetonatos têm recebido uma atenção especial devido à alta eficiência na transferência de energia ligante-íon lantanídeo, sensibilizando a luminescência do centro metálico. Materiais híbridos obtidos pela dopagem da sílica com complexos de íons lantanídeos,  $\text{Ln}(\text{dbm})_3\text{H}_2\text{O}$ , em que  $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ , mostraram alta intensidade nas regiões do visível ( $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ ) e infravermelho próximo ( $\text{Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ). [112,113] Carlos e colaboradores [114] imobilizaram o complexo  $\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{H}_2\text{O}$  na matriz poli(oxietileno)(POE)/siloxano[diuretanesil, dUt(600)] e observaram que a matriz hospedeira

*Franklin Pessoa Aguiar*

atua como sensibilizadora da luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Ionogeis contendo complexos tetraquis-dicetonatos de íons lantanídeos foram também obtidos e exibiram alta intensidade de luminescência além de apresentarem condutividade iônica.[115]

### 2.1.5 Híbridos de lantanídeos baseados em sílica e polímeros

Um grande número de materiais híbridos contendo íons lantanídeos trivalentes baseados em silanos organicamente modificados e polímeros vêm sendo alvo de estudos extensivos.[116,117] Dentre os métodos de preparação destes materiais destacam-se a dispersão física, a polimerização e o método sol-gel. Esses materiais têm sido subdivididos em duas classes: Uma em que as cadeias poliméricas encontram-se coordenadas aos íons lantanídeos trivalentes e outra que compreende os materiais nos quais somente os grupos doadores no agente sililante e/ou moléculas auxiliares atuam como ligantes. As propriedades luminescentes dos materiais da primeira classe têm-se mostrado significativamente dependentes da quantidade de íon lantanídeo, do tipo de interação entre o íon e o polímero e da distribuição do centro metálico ao longo da cadeia polimérica. [9]

Os materiais com cadeias poliméricas apresentando grupos carboxilatos constituem uma série de destaque, considerando a alta habilidade coordenante desses grupos para íons lantanídeos. Em particular, os materiais preparados por Yan e colaboradores [118] a partir do agente sililante 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MS), ácido metacrílico (MMA), fenantrolina e os íons lantanídeos  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$  demonstraram uma melhoria nas propriedades luminescentes quando comparados com o sistema sem a cadeia polimérica (Figura 2.6 e Figura 2.7).

Matrizes híbridas de diureasil cadeias e POE contendo triflato de  $\text{Eu}^{3+}$  também mostraram aumento em ambos valores de rendimento e eficiência quântica quando comparados com o complexo isolado. [120] Materiais híbridos com diferentes microestruturas a base de íons lantanídeos, quitosana e sílica foram obtidos por Liu e colaboradores [121] em que o material com sílica foi homogeneamente disperso no biopolímero ou através da formação de um *core-shell*. Em muitos destes materiais híbridos a emissão dos sistemas com o íon  $\text{Eu}^{3+}$  têm emitido radiação de cor azul ou púrpura, devido à mistura da emissão vermelha do íon lantanídeos com aquela oriunda da sílica ou polímero.



Figura 2.6 - Esquema da matriz híbrida do polimérica mesoporosa  $\text{Ln}(\text{tta-SBA-15})_3\text{PMMA}$  [119]

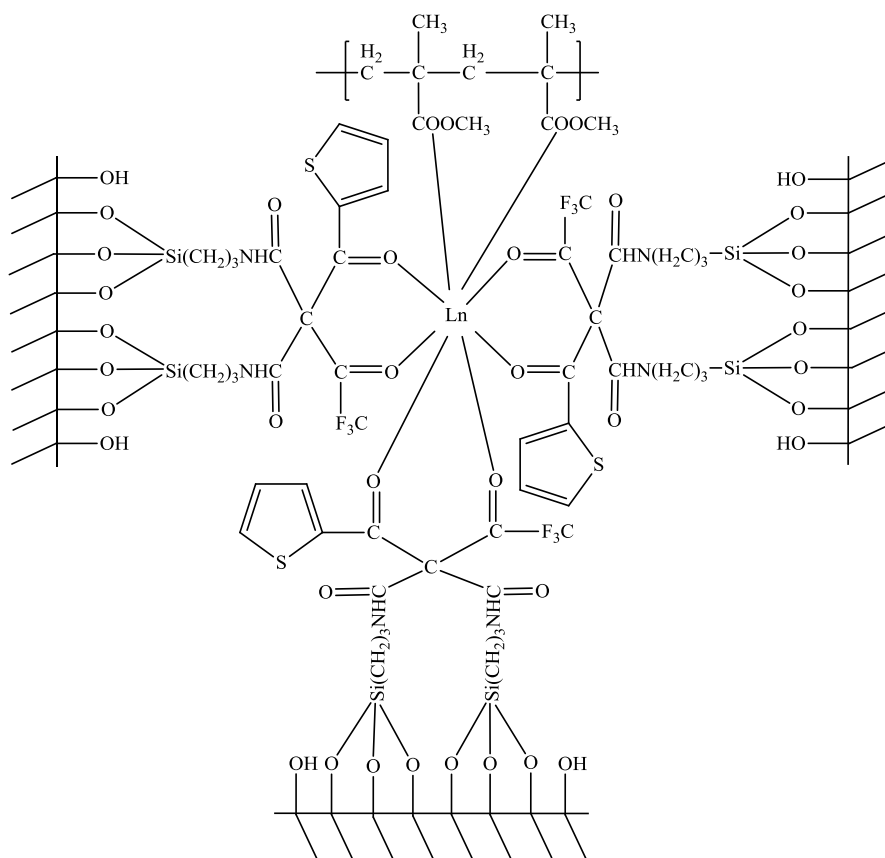
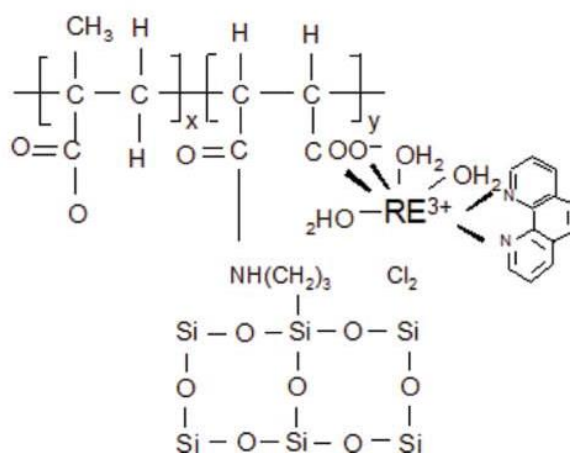


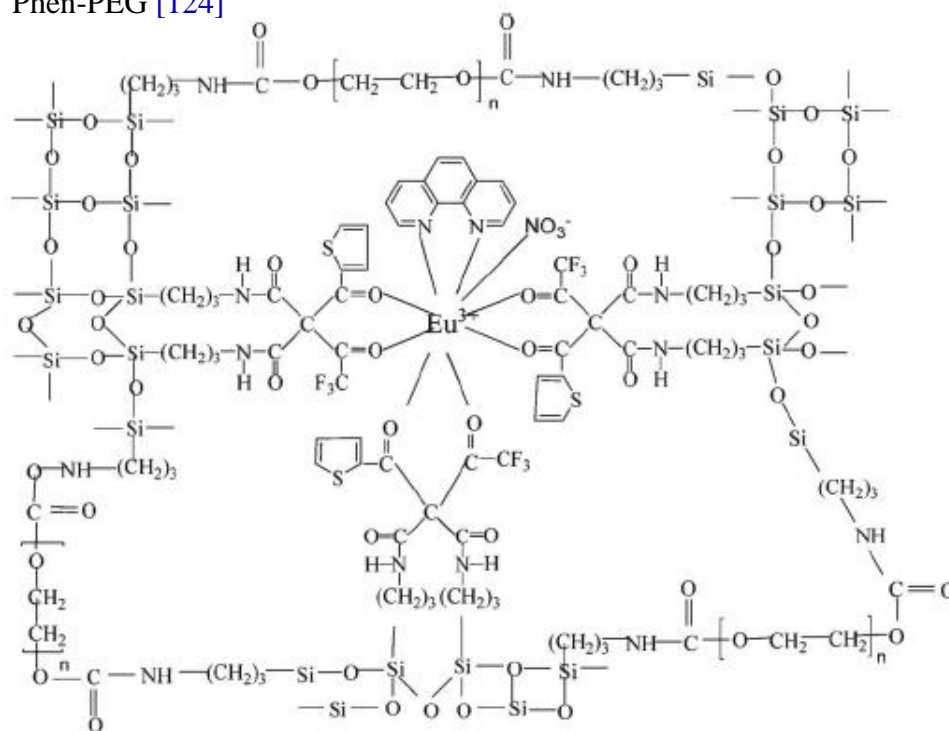
Figura 2.7 - Estrutura prevista de terras raras contendo material híbrido molecular (2phen-Eu-MMA-co-MAL-Si) sintetizado através de copolímeros e TEOS [122]





A subclasse de materiais híbridos com complexos de íons lantanídeos quimicamente ligados aos siloxanos e cadeias poliméricas, envolvem aqueles com ligantes carboxilatos,  $\beta$ -dicetonatos e derivados de calixarenos). Os sistemas contendo carboxilatos demonstraram propriedades luminescentes e microestruturas altamente dependentes da relação íon lantanídeo/inorgânico/polímero orgânico. Todavia, o mesmo comportamento na microestrutura dos materiais com  $\beta$ -dicetonatos não tem sido observadas. No caso dos materiais com calixarenos, além das propriedades luminescentes e microestruturas serem bastante dependentes do polímero orgânico, fatores associados ao centro metálico, tais como, raio iônico, distribuição eletrônica e números de coordenação apresentam influências na coordenação, co-policondensação e no processo de envelhecimento (Figura 2.8). [123]

Figura 2.8 - Esquema de processos de síntese de materiais híbridos poliméricos tta-Si-Eu-Phen-PEG [124]



Os materiais híbridos orgânico-inorgânico mesoporosos organicamente modificados, como aqueles mencionados anteriormente, possuem propriedades como estabilidade térmica, fotoestabilidade elevada e uma estrutura esquelética regular, que pode favorecer ou propiciar a inserção de complexos luminescentes de íons lantanídeos trivalentes nas cavidades destes materiais [125–129]. Dentre os materiais mesoporosos utilizados como suportes que podem

hospedar complexos de íons lantanídeos destacam-se as matrizes tipo MCM-41, SBA-15, SBA-16 e PMOs (organosilica mesoporosa periódica, *Periodic Mesoporous Organosilicas*).

Nas últimas décadas, foram relatados vários trabalhos com materiais híbridos mesoporos como a matriz MCM-41 modificada com complexos de lantanídeos fotoativos, que utiliza as diferentes propriedades químicas e físicas das regiões dos filmes sol-gel. Estas regiões são a estrutura de silicato inorgânico, o interior orgânico hidrofóbico das micelas, e a interface iônica entre elas [130–135] e em particular os trabalho de Carlos et al [132] que sintetizou material mesoporoso MCM-41 com complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  ligado covalentemente nos canais da mesoestrutura, demonstrando que propriedades visível luminescentes promissoras podem obtidas através das ligações dos complexos de európio ternário aos mesoporos dos materiais. Outros estudos realizados pelo grupo de Zhang com a MCM-41 com derivados de piridina [133,136–138] estão interessados em materiais mesoporosos NIR luminescentes. Luminescência NIR foram obtidas de complexos de lantanídeos ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ) em MCM-41 funcionalizado com o grupo fen, 5- [N, N-bis-3- (trietoxissilil) propil] ureyl-1,10-fenantrolina. Após excitação no comprimento de onda de absorção dos ligantes orgânicos, todos estes materiais apresentam a característica NIR luminescência dos íons lantanídeos correspondentes. [136]. Um novo material híbrido mesoporoso, Q-MCM-41, sintetizado com base em um ligante bifuncional, 8-hidroxiquinolina-organosilano (Q-Si). Além disso, por meio de reações de troca iônica, novos materiais mesoporosos NIR luminescente, LnQ3-MCM-41 (Ln = Er, Nd, Yb), foram preparados por ligação de complexos lantanídeos com quinolate Q-MCM-41. [139]

Yan e colaboradores preparou a MCM-41 funcionalizada com  $\beta$ -dicetonatos modificados e com ácidos carboxílicos aromáticos [139–141], utilizando o método de Co-condensação. Zhou e Yan et al relata sobre MCM-41 modificada com dibenzoilmetano (dbm) e acetilacetona (acac) os materiais luminescentes obtidos tem altas intensidades e tempos de vida mais elevado quando comparados com os complexos de Eu-dbm e Tb-acac puros [140,142]

Zhang e colaboradores [143–146] dedica uma gama de publicações voltadas ao material híbrido mesoporoso SBA-15 organicamente modificado ou funcionalizado com lantanídeos e derivados de piridina como o primeiro ligante (bipidina, fenantrolina, etc) tendo como grupos auxiliares os  $\beta$ -dicetonatos. Foi mostrado um aumento na eficiência da luminescência quando comparado com os sistemas dopado. O grupo de Zhang também obteve

material luminescente na região NIR com o híbrido mesoporoso SBA-15 funcionalizado com 8-hidroxiquinolina (Q-SBA-15) com luminescência em uma região do espectro de 1300 a 1600nm que pode ter aplicações na área de telecomunicações. [133]

Yan e colaboradores também tem estudados as matrizes SBA-15 organicamente modificadas com derivados de ORMOSIL de diferentes precursores, incluindo os  $\beta$ -dicetonatos, os derivados de calixareno (Calix), de ácidos carboxílicos aromáticos e ligantes de sulfóxido de dimetila [147–151], os quais possuem grandes áreas superficiais, mesoestruturas uniformes e cristalinidades. A substituição de moléculas de  $H_2O$  nos complexos de európio no sistema Eu(ttaSi-SBA-15) por fenantrolina mostra que uma transferência de energia intramolecular mais eficiente entre o íon central  $Ln^{3+}$  e o ligante modificador fenantrolina.

Yan e colaboradores tentaram preparar híbridos tipo SBA-16, tta-S16 e dbm-S16 pelo método de Co-condensação de um  $\beta$ -dicetonato modificado com pluronic F127. Os novos materiais mesoporosos SBA-16 com tta-S16 e SBA-16 com dbm-S16 foram preparados pelo processo sol-gel. As propriedades luminescentes das matrizes contendo os íons de  $Eu^{3+}$  e tta e das matrizes contendo dbm mostraram que a luminescência é mais forte, o tempo de vida é mais longo e uma maior eficiência quântica da luminescência para matriz com íon  $Eu^{3+}$  com o ligante tta do que com o material correspondente contendo dbm e de forma análoga o material com o íon  $Tb^{3+}$  e o ligante dbm do que com a matriz correspondente com o ligante tta. [152]

A preparação de complexos de  $Eu^{3+}$  contendo um ligante polimérico em materiais híbridos mesoporosos tipo SBA-15 (16) pôde ser realizada tendo em vista o alto número de coordenação dos íons lantanídeos trivalentes. Todos os materiais resultantes preservaram suas estruturas ordenadas mesoscopicamente. [153]. A introdução do polímero nesses materiais fez com que aumentasse as suas luminescências e os seus tempo de vida quando comparados com complexos binários de do que  $Eu^{3+}$ . Em comparação os complexos ternários de  $Eu^{3+}$  mostram que são mais eficientes que os binários em relação as propriedades luminescentes e eficiência quântica e que a matriz SBA-15 é um material hospedeiro melhor para complexos de lantanídeos do que a matriz SBA-16 [119,154]

A partir dos trabalhos acima expostos pode se dizer que os materiais híbridos mesoporosos de janelas mesoporosas podem ser sintetizados e que seu desempenho em relação à luminescência é equivalente a derivados de sílica sem mesoestruturas e mais ainda o

*Franklin Pessoa Aguiar*

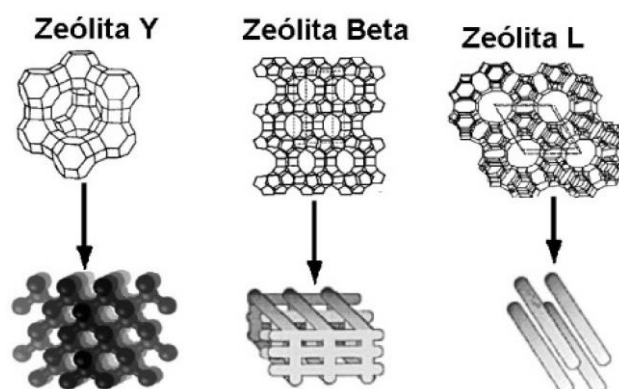
híbrido mesoporoso SBA-15 funcionalizado destaca-se por suas propriedades de luminescência terem alcançando um estágio considerado ótimo.

Para híbridos mesoporosos como PMO, Zhang e colaboradores relataram nova organosilica mesoporosa periódica ligada covalentemente com ORMOSIL, derivada (PMO-fen), sintetizada por meio de co-condensação de 1,2-bis (trietoxisilil) etano e fen-Si utilizando um surfactante éter estearílico de polioxietileno como um modelo (sob ácida condições). Uma série de materiais que contendo PMO Eu (tta)<sub>3</sub>phen foram sintetizados por impregnação de Eu (tta)<sub>3</sub> 2H<sub>2</sub>O em fen-PMO através de uma reação de troca de ligante. Os resultados mostram que durante o processo de extração do surfactante, a estrutura quelante do ligante orgânico é preservada; isto é confirmado por FTIR e <sup>29</sup>Si CP-MAS RMN espectroscopia. Os estudos de estabilidade térmica e de eficiência quântica mostram que o complexo puro, em comparação o material híbrido exibiu uma melhor estabilidade térmica e uma semelhante eficiência quântica de emissão. [155,156].

Ainda tratando dos trabalhos de Yan e colaboradores, este tem sintetizado PMOs pela ligação de complexos de lantanídeos ao esqueleto mesoporoso através do ácido 4-mercaptobenzóico modificado, empregando o método de co-condensação na presença do surfactante Pluronic P123 como modelo [157]. Seguindo esta mesma metodologia a síntese do material híbrido mesoporosos ternário bpy-Ln-Calix-NH<sub>2</sub>-PMO (Ln = Eu, Tb) foi preparado pela ligação de complexos de lantanídeos trivalentes a PMOs através de ligantes Calix-NH<sub>2</sub> funcionalizados; este material mostrou intensidade de luminescência mais forte e tempo de vida mais longo do que o híbrido bpy-Eu-Calix-NH<sub>2</sub>-PMO. As propriedades de luminescência mostram que o nível de energia do estado tripleto de Calix-NH<sub>2</sub> é mais adequado para a sensibilização de Eu<sup>3+</sup> do que de Tb<sup>3+</sup> e a intensidade da luminescência da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> e o <sup>5</sup>D<sub>0</sub> eficiência de luminescência quântico deste material são maiores do que a do complexo bpy-Eu-Calix-NH<sub>2</sub> puro, confirmando assim que o complexo ternário bpy-Ln-Calix-NH<sub>2</sub> está covalentemente ligado à rede de silício da PMO. [158]

A zeólita L é um molde que gera uma estrutura de canais unidimensional que possuem interconexão através de pequenas cavidades não alcançadas por monômeros que compõem os polímeros, portanto esta formação através da ZL a uma formação de um conjunto de tubos replicados uniformemente, no entendo os moldes de zeólitas α e β produzem estruturas tridimensionais com área superficial mais alta geralmente o dobro da ZL [159], como exemplificado na Figura 2.9.

Figura 2.9 - Carbonos microporosos obtidos através da utilização de diferentes zeólitas, empregadas como molde [159,160]



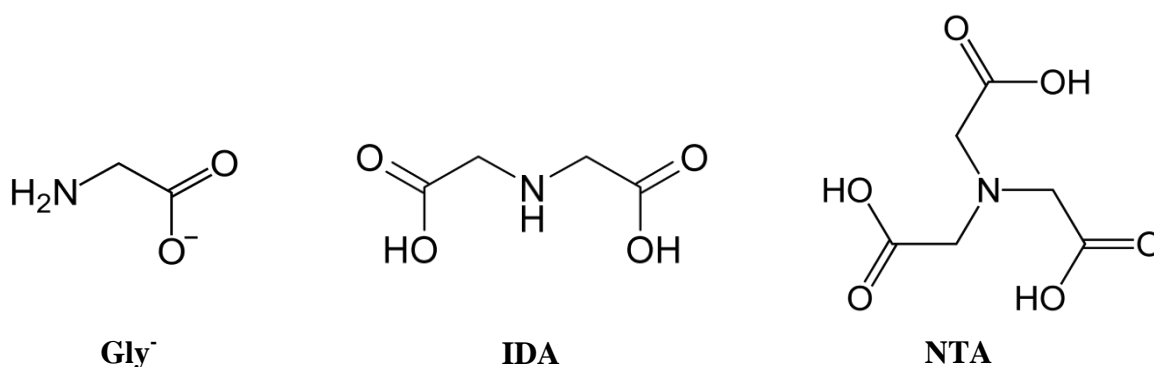
Os moldes zeolíticos de forma geral definem o grau de regularidade dos formatos das estruturas obtidas através da deposição química de vapor para formação da estrutura porosa.

Na literatura são reportados trabalhos com a zeólita L (ZL), onde nas quais são introduzidos complexos de íons trivalentes de lantanídeos e as antenas 1,10-fenantrolina (fen), 2,2'-bipiridina (bipy), tenoiltrifluoroacetato (tta) e carboxilatos, [126,129,161]. Em um desses trabalhos, um complexo de európio trivalente é formado pela inclusão da antena tta por difusão gasosa dentro dos nanocanais dos cristais da zeólita L (ZL) que contém em sua estrutura íons de  $\text{Eu}^{3+}$  trocáveis. Este novo material luminescente pode ser funcionalizado com uma camada de sílica contendo o complexo de térbio sililado visando seu uso na sensibilização da luminescência do ácido dipicolínico [161]. Além disso, o substrato funcionalizado pode formar monocamadas de microcristais ZL orientados que se ligam aos grupos hidroxila da placa de quartzo e coordenados ao  $\text{Ln}^{3+}$ . Então as placas funcionalizadas podem ser imersas numa suspensão de cristais ZL. [129]. Nessa mesma linha de inclusão de antenas nos nanocanais dos cristais de zeólita L, complexos organolantanídeos inseridos nos nanocanais dos cristais da zeólita L foram sintetizados por um procedimento *ship in a bottle* por inserção da 2,2-bipiridina (bpy) da fase gasosa nos cristais da  $\text{Ln}^{3+}$ -zeólita L;  $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}$ . Os complexos organolantanídeos encapsulados mostraram um aumento da estabilidade térmica significativo. [161]. Também, microcristais da Zeólita L (ZL) modificados com um ligante multifuncional foram postos em contato com placas de quartzo, o que resultou na obtenção de monocamadas luminescentes com alto grau de organização, que posteriormente foram coordenadas com íons  $\text{Eu}^{3+}$  e o ligante antena tta produzindo um material de alta luminescência. A possibilidade de mudança de cor dessas placas podem ser conseguida com a adição do íon metálico como o  $\text{Tb}^{3+}$ . [126].

### 2.1.6 Materiais híbridos contendo aminopolicarboxilatos

Os ácidos aminopolicarboxílicos (APC), também denominados de complexanas, representam uma classe de compostos caracterizada pela presença de um ou mais átomos de nitrogênio conectados a dois ou mais grupos carboxílicos através de átomos de carbono. Os compostos mais simples desta classe são considerados como derivados do aminoácido glicina,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , em que um e dois átomos de hidrogênio do grupo amino pode são substituídos por um e dois grupos acetatos, resultando nos ácidos iminodiacético (IDA) e nitriloacético (NTA), respectivamente [162,163](Figura 2.10).

Figura 2.10 - Fórmulas estruturais do íon glicinato ( $\text{Gly}^-$ ) e dos ácidos aminopolicarboxílicos iminodiacético (IDA) e nitriloacético (NTA)

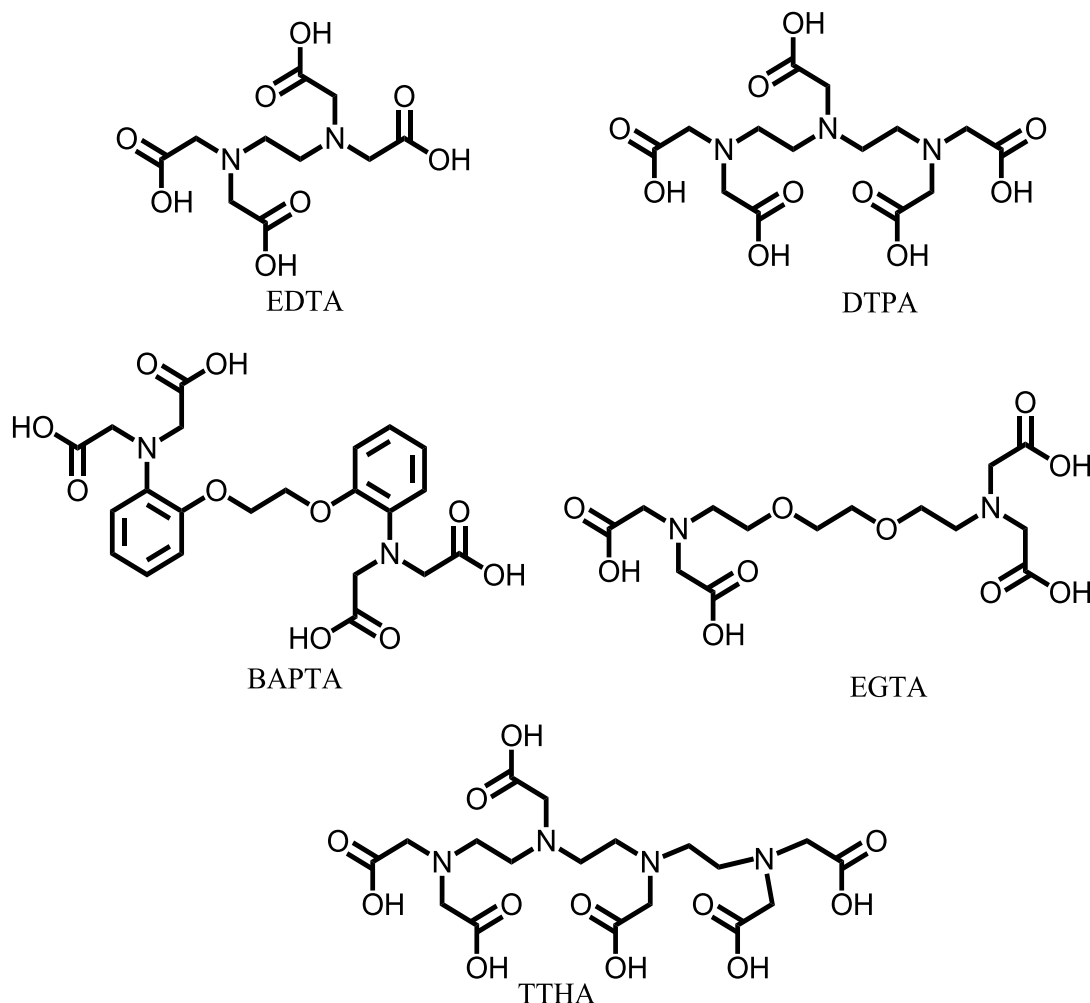


Na presença de íons metálicos geralmente ocorre a perda de prótons ácidos das carboxilas, formando complexos com alta estabilidade termodinâmica com praticamente todas as classes de íons metálicos. A estabilidade dos complexos com APC's é o resultado do efeito quelante, com formação de vários anéis quelantes de cinco membros, juntamente com a basicidade dos grupos aminos e a alta carga negativa sobre os grupos carboxilatos [162]. Além disso, os complexos obtidos geralmente apresentam alta solubilidade em soluções aquosas. Essas propriedades tornam os ácidos aminopolicarboxílicos altamente aplicados nas áreas químicas, médicas e ambientais. [164,165]

Dentre os ligantes poliaminocarboxilados mais abordados para a síntese de complexos de íons lantanídeos trivalentes, destacam-se os derivados dos ácidos etilenodiaminotetracético (EDTA), dietilenotriaminopentacético (DTPA), trietilenotetraminohexacético (TTHA),

etilenoglicoltetracético (EGTA) e 1,2-bis(o-aminofenoxi)etano-tetraacético (BAPTA) [24](Figura 2.11)

Figura 2.11 - Fórmulas estruturais de diferentes ligantes aminopolicarboxílicos

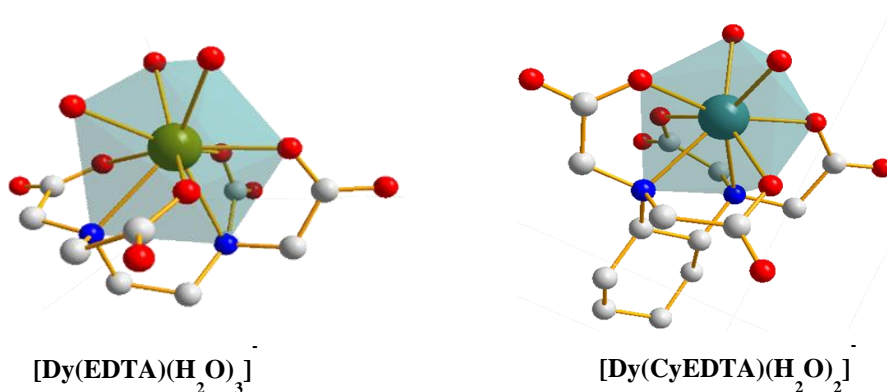


Uma das características mais importantes dos ligantes aminopolicarboxilatos é que geralmente seus complexos com íons lantanídeos não apresentam saturação da primeira esfera de coordenação do centro metálicos, permitindo a coordenação de moléculas de água ou de outros solventes. [29–31] (Figura 2.12). Adicionalmente, a formação de uma ligação covalente de ácidos aminopolicarboxílicos nas superfícies de materiais inorgânicos diminui a habilidade coordenante do ligante, considerando que um grupo carboxilato é convertido em um grupo amida com a funcionalização. Desta forma, o íon lantanídeo torna-se mais acessível às moléculas de água e/ou solventes que atuam como supressoras de luminescência. Esse



efeito deletério da luminescência do íon lantanídeo pode ser significativamente minimizado pela substituição das moléculas supressoras por ligantes antenas. Além de contribuírem com uma menor supressão estes ligantes atuam como sensibilizadores de luminescência dos íons lantanídeos.

Figura 2.12 - Estruturas de complexos aminopolicarboxilatos de íons lantanídeos



A evolução da química verde é uma vertente exponencial diante dos acontecimentos atuais, neste sentido avança os estudos de novas alternativas para minimizar estes impactos ambientais causados pelo crescimento não sustentável da humanidade, contaminado os leitos com metais tóxicos através do descarte dos efluentes industriais. A remoção de metais pesados de leitos aquosos correntes é uma dificuldade a ser superada por causa dessa grande carga de metais tóxicos como cádmio, mercúrio ou chumbo. [166,167]. Assim pesquisadores tem cada vez mais desenvolvidos novos materiais neste sentido como a utilização de sílica para remoção de metais de transição dentre as alternativas de baixo custo [168–170]. Por exemplo o trabalho de Melo e colaboradores [171] que utilizou esferas de sílica funcionalizadas com ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) foram usadas para remover íons de metálicos a partir de soluções aquosas. Além de uma boa capacidade de adsorção, à matriz de esferas de sílica funcionalizadas mostraram uma considerada aptidão recuperativa dos íons adsorvidos após alguns ciclos e ainda preservando seu agente de funcionalização - EDTA.

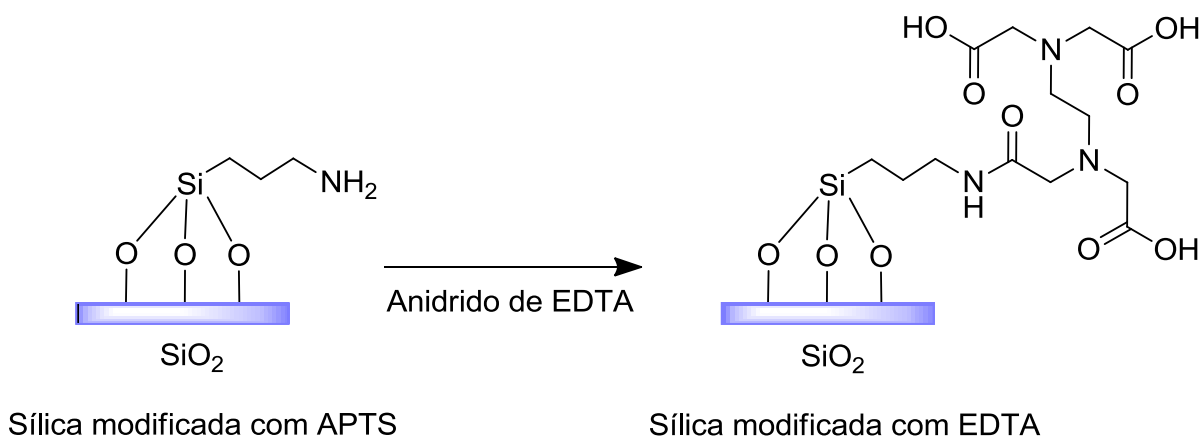
Outros trabalhos tem sido desenvolvidos utilizando o biopolímero da quitosana como suporte funcionalizado com EDTA ou outros grupos do ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) com a proposta de ser obter ligantes mais eficientes para ancoramento de íons



metálicos no entanto Roosen e Binnemnas [172] relata a utilização desta matriz para modificada para ancoramento de íons lantanídeos resultando em um aumento na adsorção de íons lantanídeos trivalentes comparada com quitosana pura e ainda com a característica de reutilização em novos experimentos.

A utilização de agentes sililantes como grupo modificador para funcionalização com o anidrido de EDTA tem sido bastante aplicadas contudo no sentido de ancoramento de metais transição como descrito por Kumar e colaboradores [22] que modificou a matriz da sílica com agente sililante (3-aminopropil) triethoxysilane (APTES) como sitio de ligação para o carboxilato de EDTA. A nova matriz sintetizada foi estudada a adsorção dos íons metálicos Cu (II), Zn (II) e Ni (II) a partir da solução aquosa foram investigando as condições comportamentais diante o efeito do pH, tempo e concentração para otimizar a possível aplicação em remoção destes metais em efluentes. **Figura 2.13.**

Figura 2.13 - Síntese e aplicação de EDTA na sílica modificada para a adsorção de íons metálicos [22]



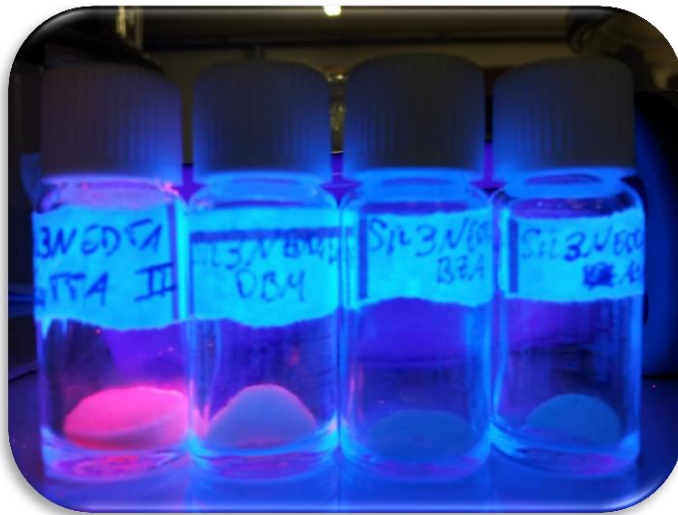
Kumar e colaboradores ainda descreve algumas matrizes com menor eficiência em capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos Cu (II), Zn (II) e Ni (II) na matriz da sílica modificada com grupo carboxilato de EDTA [25] sendo que para a matriz de Kumar et al obteve uma eficiência de 74,07 mg/g mostrando que foi mais eficiente em sua capacidade máxima de adsorção do que na matriz da sílica sintetizada por Repo e colaboradores [25]. Comparando a adsorção descrita no trabalho Najafi e colaboradores nas matrizes funcionalizada com grupo amina a eficiência máxima adsorção do íon  $\text{Ni}^{2+}$  foi de 9,215 mg/g que também foi inferior a matriz de Kumar e colaboradores. [22,173]. Outros trabalhos

reportam a funcionalização de superfícies de sílica com EDTA e as propriedades do material híbrido resultante na adsorção de metais de transição. Ezzeddine e colaboradores e Kim e colaboradores [174,175]. Podemos observar que a modificação das matrizes citadas teve um significativo aumento em sua capacidade de retenção de metais de transição após a modificação com os grupos amino e grupos carboxilatos de EDTA. No entanto, aplicações destes mesmos suportes com intuito de ancoramento íons lantanídeos trivalentes tem sido mais modestas. Um dos poucos trabalhos nesta linha envolve matrizes preparadas pelo processo sol-gel como no híbrido de microesferas de sílica (EDTA-(Eu(Tb)-Gd)-tta-SiO<sub>2</sub>) utilizando contendo 2-tenoiltrifluoroacetona (tta). Estes híbridos apresentam uma morfologia uniforme em que o ligante tta encontra-se ligado covalentemente à microesfera. Os íons lantanídeos coordenados apresentam uma forte intensidade luminescente com tempo de vida longa e uma maior eficiência quântica luminescente. [26]. Materiais híbridos contendo íons lantanídeos em que grupos aminopolicarboxilatos encontram-se covalentemente ligados a sílica gel foram preparados pelo método sol-gel. Como antenas não foram utilizadas como sensibilizadoras no processo e, devido à coordenação de moléculas do solvente ao centro metálico, as intensidades de luminescência foram muito baixas.[28].

# *CAPÍTULO 3*

## *PROCEDIMIENTO*

### *EXPERIMENTAL*



### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes e Solventes

Os agentes sililantes (3-aminopropil)trimetoxissilano (APTS, **1N**), [3-(2-aminoetilamino)-propil]-trimetoxissilano (DAPTS, **2N**) e 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxissilano (TAPTS, **3N**) (Sigma Aldrich), foram utilizados sem tratamento prévio e manuseados sob atmosfera de nitrogênio para evitar o contato com o ar e a conseqüente hidrólise dos grupos alcóxidos e oxidação dos grupos amino.

Os solventes e reagentes, todos de grau analítico, foram utilizados sem tratamento prévio descritos na (Tabela 3.1). O nitrogênio gasoso usado nas reações de silanização foi borbulhado inicialmente em ácido sulfúrico concentrado para purificação prévia.

Tabela 3.1 - Solventes e reagentes utilizados

Solventes e reagentes	Fabricante
Tolueno	Tedia, 98,0%
Etanol	Tedia, 99,0%
Anidrido acético AC <sub>2</sub> O	Vetec
Piridina	Vetec
Ácido de EDTA etilenodiaminotetracético	Sigma Aldrich
Bicarbonato de sódio	Vetec
Dibenzoilmetano - dbm	Merck
Acetilacetona - acac	Merck
Benzoilacetona - bzac	Sigma Aldrich
Tenoiltrifluoroacetona - tta	Sigma Aldrich
1-metil-2-pirrolidona	Sigma Aldrich
Ácido clorídrico	Sigma Aldrich

A sílica gel (Aldrich) usada tinha granulação entre 70-230 mesh, diâmetro médio de poros de 60 Å, volume de poros de  $0,75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e área superficial de  $500 \pm 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Esta foi submetida a tratamento de remoção de impurezas e ativação. O tratamento foi feito com agitação em solução de uma mistura dos ácidos  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na proporção de 9:1, na qual uma quantidade apropriada de sílica gel foi adicionada, tendo a suspensão sido deixada em repouso por 24 horas. Este procedimento foi repetido por mais uma vez. Após o tratamento ácido, a sílica foi filtrada em funil de placa porosa e foi lavada sucessivas vezes com água deionizada até a confirmação de pH neutro. A sílica foi ativada à temperatura de 423 K sob vácuo, por 24 horas com a finalidade de remover a água adsorvida.

Os cloretos de íons lantanídeos,  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ln:Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  foram preparados a partir dos seus respectivos óxidos (Sigma Aldrich), conforme descrito na literatura [176]. Todas as soluções dos cátions metálicos foram preparadas usando água deionizada.

## 3.2 Modificação da superfície da sílica gel

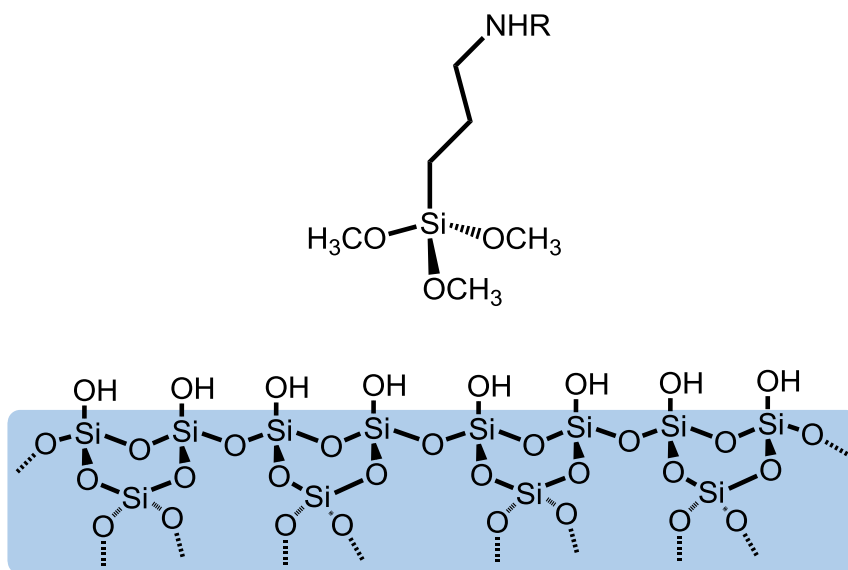
### 3.2.1 Funcionalização da superfície da sílica gel com agentes sililantes nitrogenados

A sílica gel foi previamente ativada à temperatura de 150 °C sob pressão reduzida, por 12 horas com a finalidade de remover a água adsorvida [177]. Sob agitação mecânica constante, a sílica gel ativada e o agente sililante (**1N**, **2N** ou **3N**) em uma proporção de 2 mmol de agente sililante para cada 1 g de sílica foram colocados em um balão de três bocas de 500 mL, contendo 200 mL de tolueno. O material resultante foi mantido sob atmosfera de nitrogênio seco e aquecido à temperatura de refluxo do tolueno durante 72 horas. O produto desta reação, denominado SilXN (**X=1, 2 ou 3**), foi lavado com tolueno e etanol e depois seco sob pressão reduzida durante 24 horas. A Figura 3.1 mostra o sistema utilizado na síntese. Na Figura 3.2 é mostrada a reação entre a sílica gel e o agente sililante N-3, trimetoxisilanopropiletlenodiamina.

Figura 3.1 - Sistema reacional usado na funcionalização da sílica gel com os agentes sililantes SilXN (X=1, 2 ou 3)



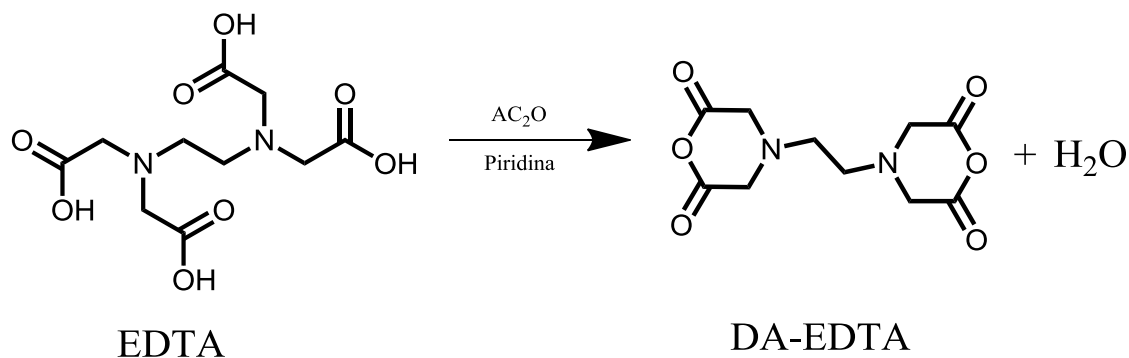
Figura 3.2 - Reação de modificação da sílica gel com 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxissilano (3N)



### 3.2.2 Síntese do dianidrido de EDTA

A síntese do dianidrido de EDTA foi realizada adicionando-se aproximadamente 31 mL de piridina, 25 mL de anidrido acético ( $\text{AC}_2\text{O}$ ) previamente secos e 18g de ácido de EDTA a um balão de fundo redondo de três bocas aquecido a 70 °C em banho de óleo. O sistema reacional em refluxo foi mantido sob agitação mecânica constante e fluxo de nitrogênio gasoso durante 24 horas [Figura 3.3](#). Após este período, o material foi filtrado e lavado com 200 mL de  $\text{AC}_2\text{O}$  e 200 mL de éter etílico em atmosfera de nitrogênio e armazenado em recipiente hermeticamente fechado.

Figura 3.3 - Síntese do dianidrido de EDTA para a modificação das matrizes SilXN



### 3.2.3 Modificação da SilXN com EDTA.

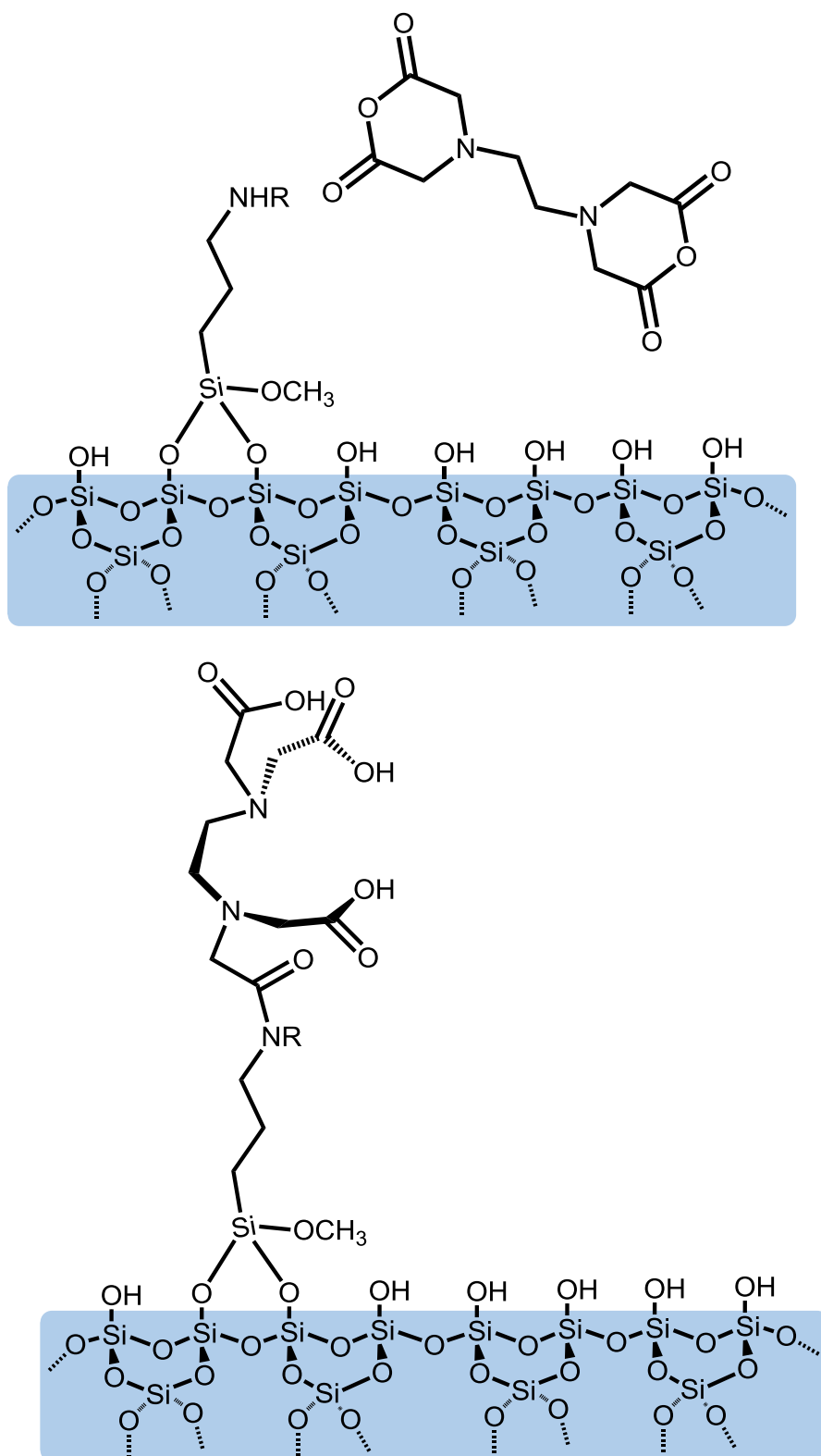
A matriz Sil1N foi modificada a partir da reação entre os grupos amino da superfície com o dianidrido de EDTA (DA-EDTA). Nesta etapa foram dissolvidos em torno de 3,84 g (15 mmol) de dianidrido de EDTA em 80 mL de 1-metil-2-pirrolidona aquecido a 80 °C em banho de óleo, sob agitação mecânica constante em um balão de fundo redondo de três bocas. Sobre a solução resultante, foram adicionados 7,48 g da matriz Sil1N, correspondentes a uma razão Sil1N:DA-EDTA de 1:2 (grama : mmol). O sistema reacional foi mantido sob atmosfera de  $\text{N}_2$  à temperatura de 60 °C por um período de 24 horas. Após este período, o material híbrido foi filtrado e lavado com 1-metil-2-pirrolidona para remover o excesso de DA-EDTA. No intuito de hidrolisar os grupos anidridos ancorados na superfície do material, o produto foi transferido para um béquer com água deionizada, onde ficou submersa por 2 horas. Finalmente, o material foi filtrado, lavado com água e etanol e seco sob aquecimento e

pressão reduzida. A nova matriz obtida foi denominada Sil1N-EDTA. Os materiais híbridos Sil2N-EDTA e Sil3N-EDTA foram obtidos de forma análoga respeitando a razão de 1:4 para Sil2N:DA-EDTA e de 1:6 para Sil3N:DA-EDTA representada na [Figura 3.4](#).

Os grupos carboxilatos de EDTA nas matrizes SilXN-EDTA foram desprotonados tratando-se os materiais híbridos com uma solução de bicarbonato de sódio a  $0,1\text{mol.mL}^{-1}$  por cerca de 1 hora. Em seguida, os materiais foram lavados com água deionizada e etanol e, finalmente, secos sob pressão reduzida. A matriz híbrida resultante foi denominada SilXN-EDTANa<sup>+</sup>.



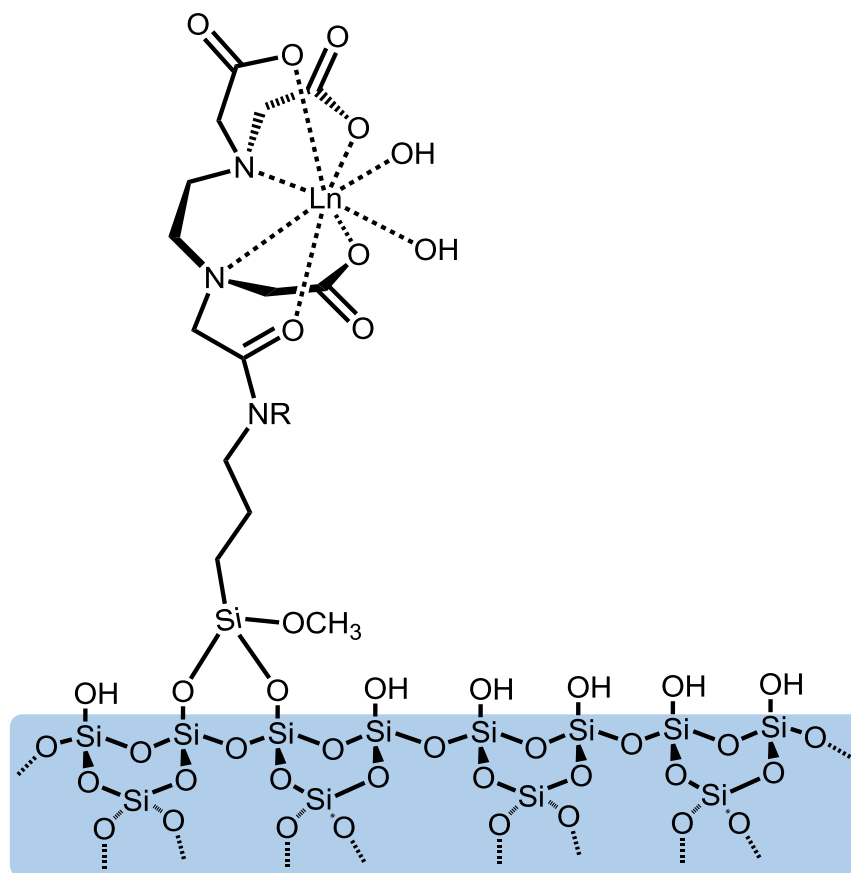
Figura 3.4 - Reação de modificação das matrizes  $\text{Si}(\text{X})\text{N}$  ( $\text{X}=1, 2$  ou  $3$ ) com o dianidrido de EDTA, onde R = grupo amina ou grupo diamina



### 3.2.4 Adsorção dos íons lantanídeos na superfície SilXN-EDTA.

A adsorção dos íons lantanídeos sobre a superfície dos materiais SilXN-EDTA foi realizada através da suspensão de aproximadamente 1 g desse material híbrido em um volume reacional de 25 mL dos cloretos de lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ) com massas equivalentes ao dobro do número de mols de sítios ligantes. A suspensão resultante foi deixada sob agitação mecânica durante 24 horas. Após este período, o material contendo íons lantanídeos sobre a superfície da matriz foi filtrado, lavado exaustivamente com o solvente e seco sob pressão reduzida. Esta matriz resultante foi denominada SilXN-EDTALn (Figura 3.5). A solução do filtrado e lavagem do material híbrido foi coletada para análise da quantidade de metal adsorvido via titulação complexométrica.

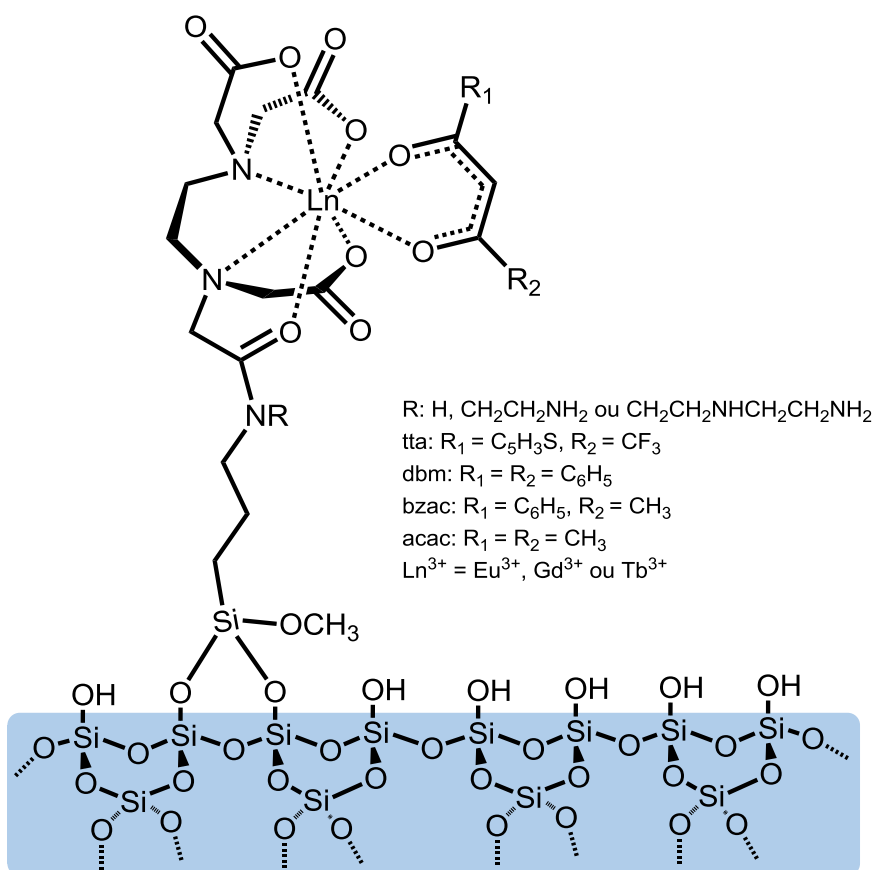
Figura 3.5 - Adsorção dos íons lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) na superfície da matriz SilXN-EDTA resultando em SilXN-EDTALn



### 3.2.5 Materiais híbridos contendo ligantes $\beta$ -dicetonatos

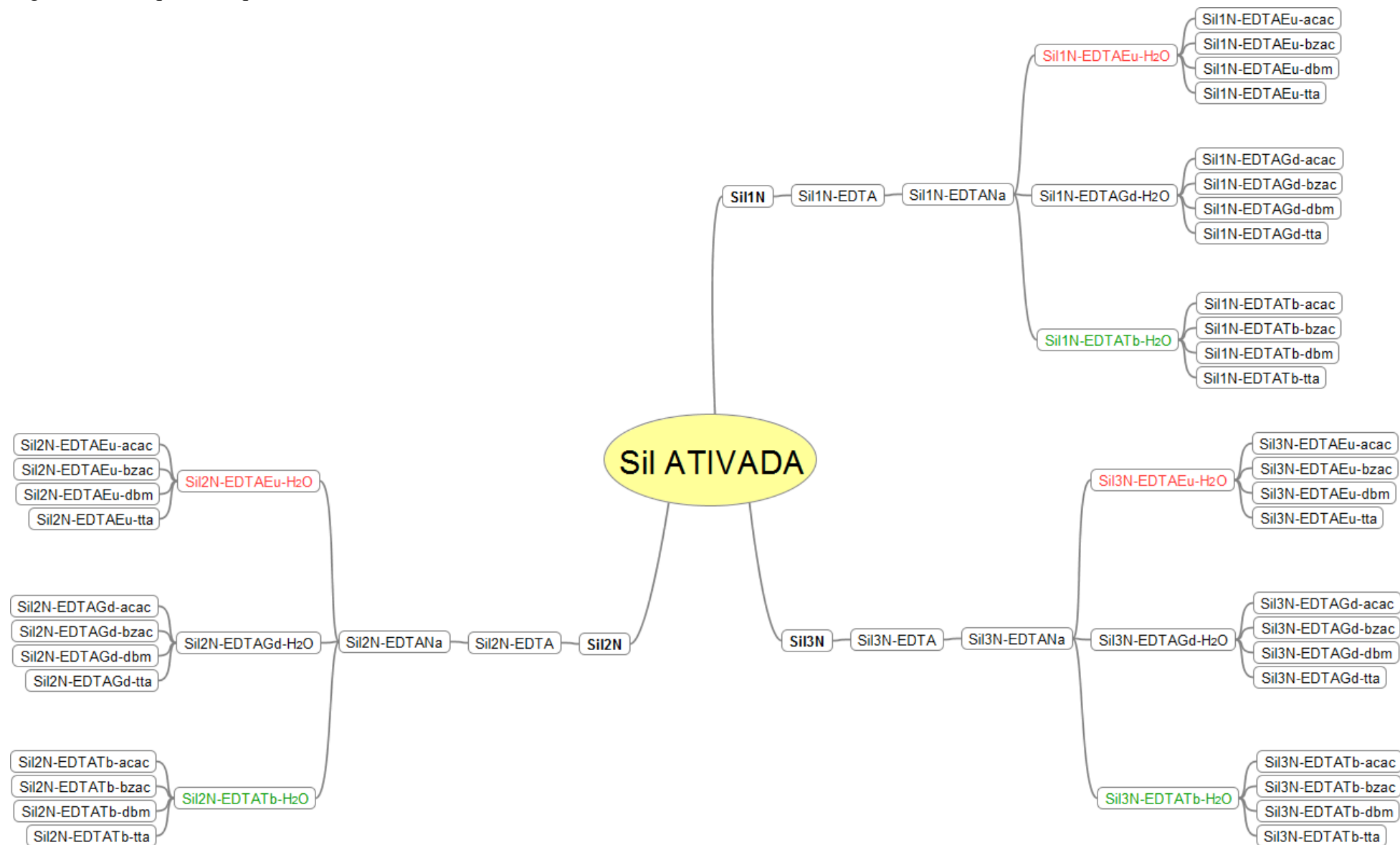
A coordenação dos ligantes dicetonatos (dic = tta, dbm, bzac ou acac) aos centros metálicos sobre o material híbrido foi efetuada adicionando-se 1g da matriz SilXN-EDTALn em uma solução etanólica contendo **2.X** mmols dos ligantes  $\beta$ -dicetonatos (**X=1, 2 ou 3**). A mistura permaneceu sob agitação mecânica e temperatura constante por um período de 24 horas. Em seguida, o material resultante foi filtrado, lavado exaustivamente com água e etanol e, seco sob pressão reduzida. A matriz resultante foi denominada como SilXN-EDTALn-dic (Figura 3.6).

Figura 3.6 - Coordenação dos ligantes dicetonatos (dic = tta, dbm, bzac ou acac) aos centros metálicos na superfície da matriz SilXN-EDTALn<sup>3+</sup>.



No esquema das matrizes obtidas através das sínteses realizadas neste trabalho descritos na Figura 3.7, ilustra sequência das etapas da Sil ativada até a obtenção dos híbridos orgânico-inorgânico

Figura 3.7 – Esquema sequencial das matrizes sintetizadas



### **3.3 Caracterização dos materiais**

#### **3.3.1 Análise elementar**

As análises elementares de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foi utilizado um analisador Elementar Perkin Elmer, modelo 2400 CHNS, do Instituto de Química de USP - São Paulo.

#### **3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho**

Os espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  dos compostos, foram obtidos no espectrofotômetro FTIR, modelo IRPrestige-21 da Shimadzu do Laboratório de Química Orgânica Medicinal do Departamento de Química da UFPB. As amostras foram preparadas em pastilha em KBr e os espectros registrado com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e com uma média de 32 acumulações.

#### **3.3.3 Análises termogravimétricas**

Foram obtidas curvas simultâneas TG/DTA da sílica gel e os materiais híbridos orgânico-inorgânicos utilizando uma termobalança, marca Shimadzu, modelo DTG – 60H, em um porta amostra de platina, sob atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 50  $\text{mL.min}^{-1}$ , com a razão de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  até 900  $^{\circ}\text{C}$ , e massa de aproximadamente 8 mg da amostra, verificando assim a estabilidade térmica dos materiais degradados termicamente. Tais medidas foram realizadas no LCCQS Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície do Departamento de Química no Centro de Ciências Exatas e da Natureza da UFPB.

### 3.3.4 Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de luminescência de excitação e emissão foram obtidos através do espectrofluorímetro FLUOROLOG 3-HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692 e uma lâmpada de Xenônio de 450W como fonte de excitação. Para as curvas de decaimento de luminescência foi utilizado um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro FLUOROLOG 3, pertencem ao Laboratório de Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB.

### 3.3.5 Adsorção do íon

As concentrações obtidas pelo método de batelada a partir da agitação de aproximadamente 100,0 mg da matriz híbrida em 25 mL de soluções das espécies iônicas, com uma concentração constante de 2 mmol g<sup>-1</sup>, 4 mmol g<sup>-1</sup>, 6 mmol g<sup>-1</sup> para Sil1N-EDTA, Sil2N-EDTA, Sil3N-EDTA respectivamente na temperatura de 298 ± 1 K, num erlenmeyer de vidro de 125 mL. As quantidades adsorvidas  $N_f$  foram calculadas aplicando a expressão (3).

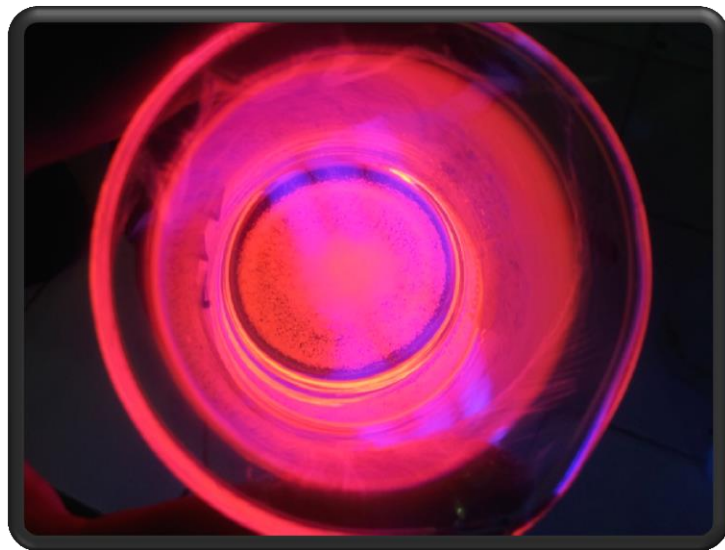
$$N_f = \frac{N_i - N_s}{m} \quad (3)$$

Onde  $N_i$  e  $N_s$  são números de moles dos cátions no início e no equilíbrio em solução, respectivamente e  $m$ , a massa em grama da sílica modificada.

As concentrações dos íons lantanídeos  $N_i$  e  $N_s$  foram determinadas por titulação complexométrica usando EDTA (0,01 mol.L<sup>-1</sup>), utilizando uma alíquota de 1 mL do sobrenadante adicionada a 5 mL de água deionizada com 5 mL da solução tampão da NaAc/HAc, 2 gotas de Piridina e 1 gota do indicador Alaranjado de Xilenol.

# *CAPÍTULO 4*

## *RESULTADOS E DISCUSSÃO*



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Propriedades gerais dos materiais híbridos

Com o intuito de obter complexos luminescentes de íons lantanídeos trivalentes contendo os ligantes EDTA e  $\beta$ -dicetonatos, ligados covalentemente sobre a superfície da sílica gel, esta última foi funcionalizada com agentes sililantes APTS, DAPTS e TAPTS e posteriormente os materiais resultantes foram modificados com o dianidrido de etilenodiaminotetracético seguido da subsequente adsorção de íons  $\text{Ln}^{3+}$ .

De modo geral, os materiais híbridos funcionalizados com os agentes sililantes apresentaram características físicas similares aquelas da sílica-gel precursora, tais como, pós amorfos e coloração branca. No entanto, após a modificação com o anidrido de EDTA, os materiais resultantes exibiram coloração levemente amarelada, a qual permanece com a adição dos íons lantanídeos. Por outro lado, os materiais com os agentes sililantes DAPTS e TAPTS e contendo os ligantes acac e bzac apresentaram cor alaranjada ([Figura 4.1](#), [Figura 4.2](#) [Figura 4.5](#)). De forma surpreendente, os sistemas com o agente sililante APTS contendo os ligantes dicetonatos apresentaram coloração similar àquela da matriz precursora modificada.

A intensidade da cor observada é mais fraca nos materiais com o íon  $\text{Eu}^{3+}$  do que naqueles com os íons  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ . Do ponto de vista qualitativo, esse resultado evidencia que tal fato não pode ser atribuído à formação de compostos com estados de transferência de carga ligante-metal (TCLM) de baixa energia, considerando que dentre os íons metálicos usados no presente trabalho, o íon  $\text{Eu}^{3+}$  possui o menor potencial de redução e, consequentemente, somente os materiais com este íon deveriam apresentar esse efeito. Neste caso, as alterações observadas podem estar relacionadas às interações dos ligantes dicetonatos com os grupos  $\text{NH}_2$  remanescentes que não sofreram modificações com o ligante EDTA ou, ainda, com os grupos  $\text{NH}$  das cadeias internas dos agentes sililantes DAPTS e TAPTS, catalisadas pelos íons lantanídeos e que, possivelmente, resulta na formação de uma base de Schiff.



Figura 4.1 - Fotografia dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos Sil1N-EDTATb-dic (A), Sil2N-EDTATb-dic (B) e Sil3N-EDTATb-dic (C) (dic = tta, dbm, bzac e acac), ilustrando a diferença de cor apresentada por estes sistemas

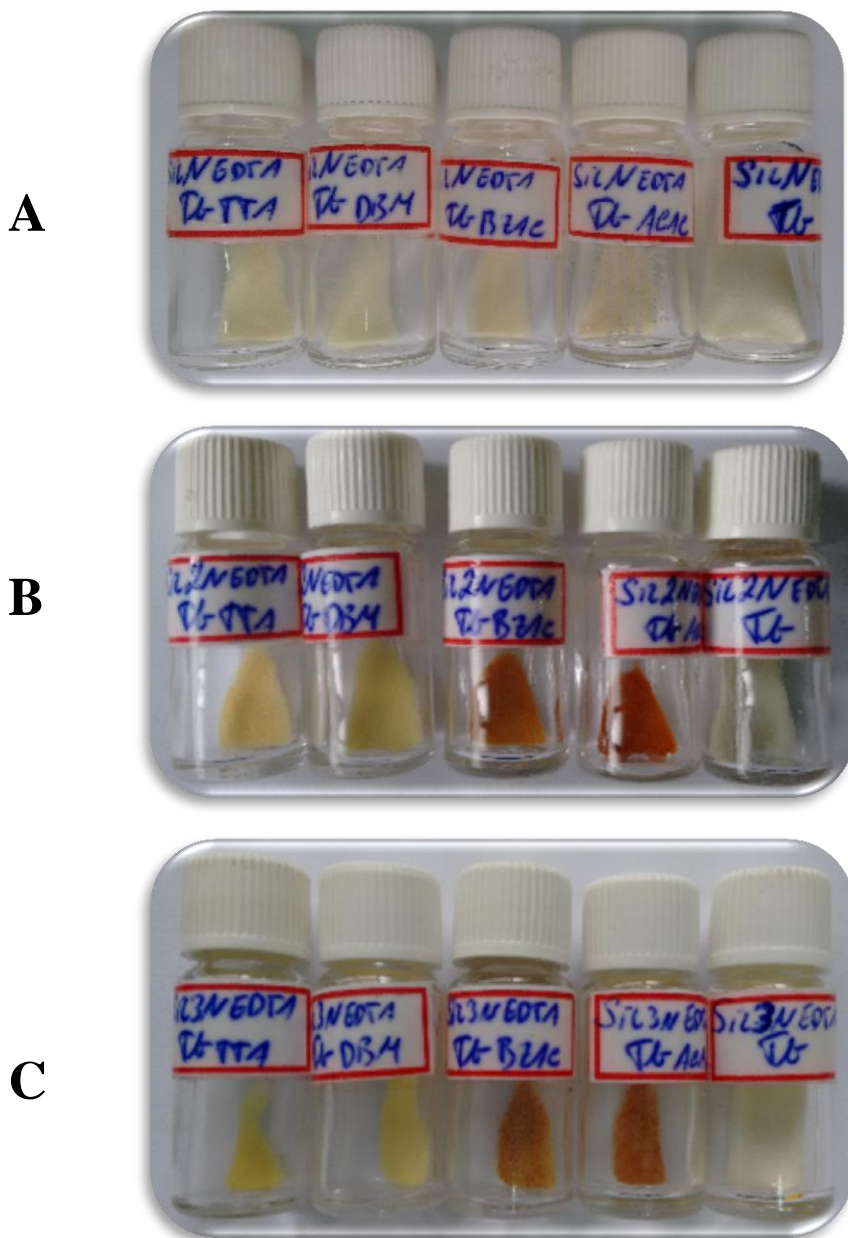


Figura 4.2 - Fotografia dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos Sil1N-EDTAGd-dic (D), Sil2N-EDTAGd-dic (E) e Sil3N-EDTAGd-dic (F) (dic = tta, dbm, bzac e acac), ilustrando a diferença de cor apresentada por estes sistemas

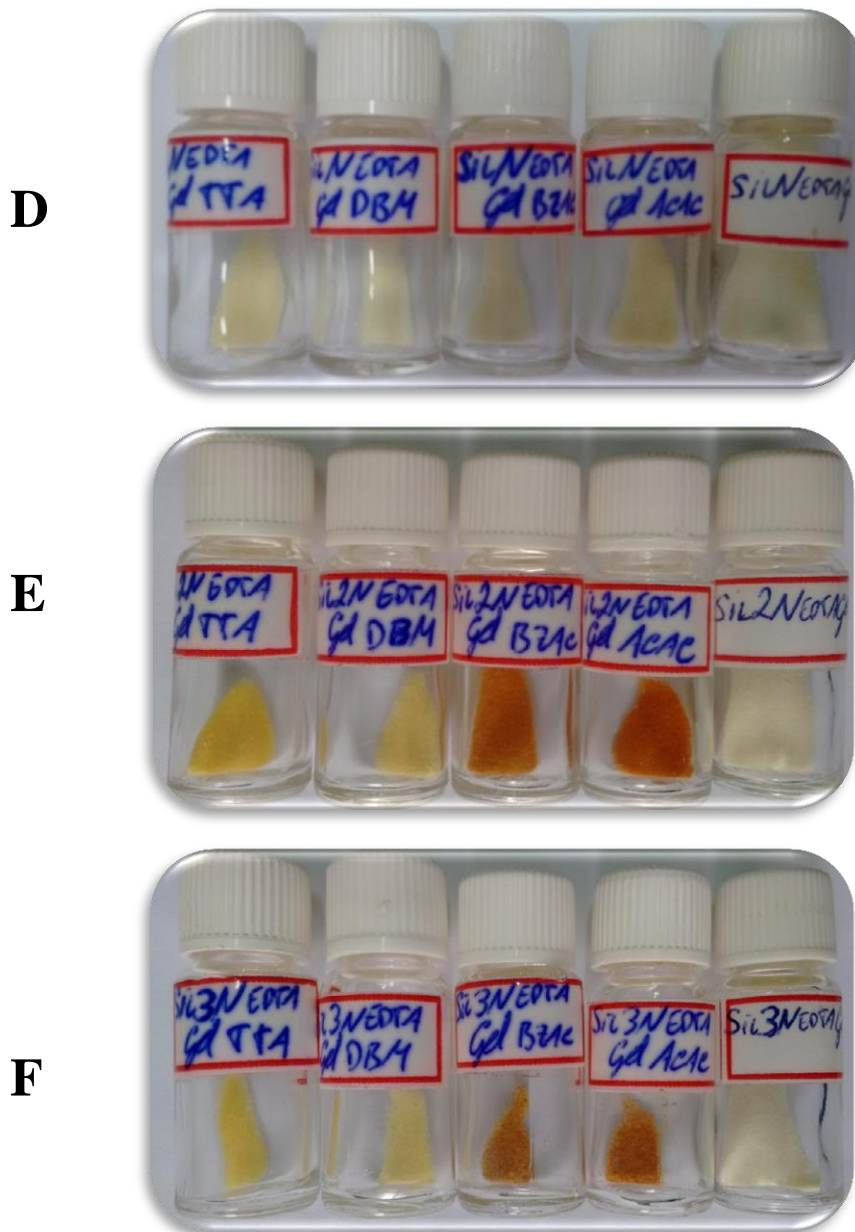
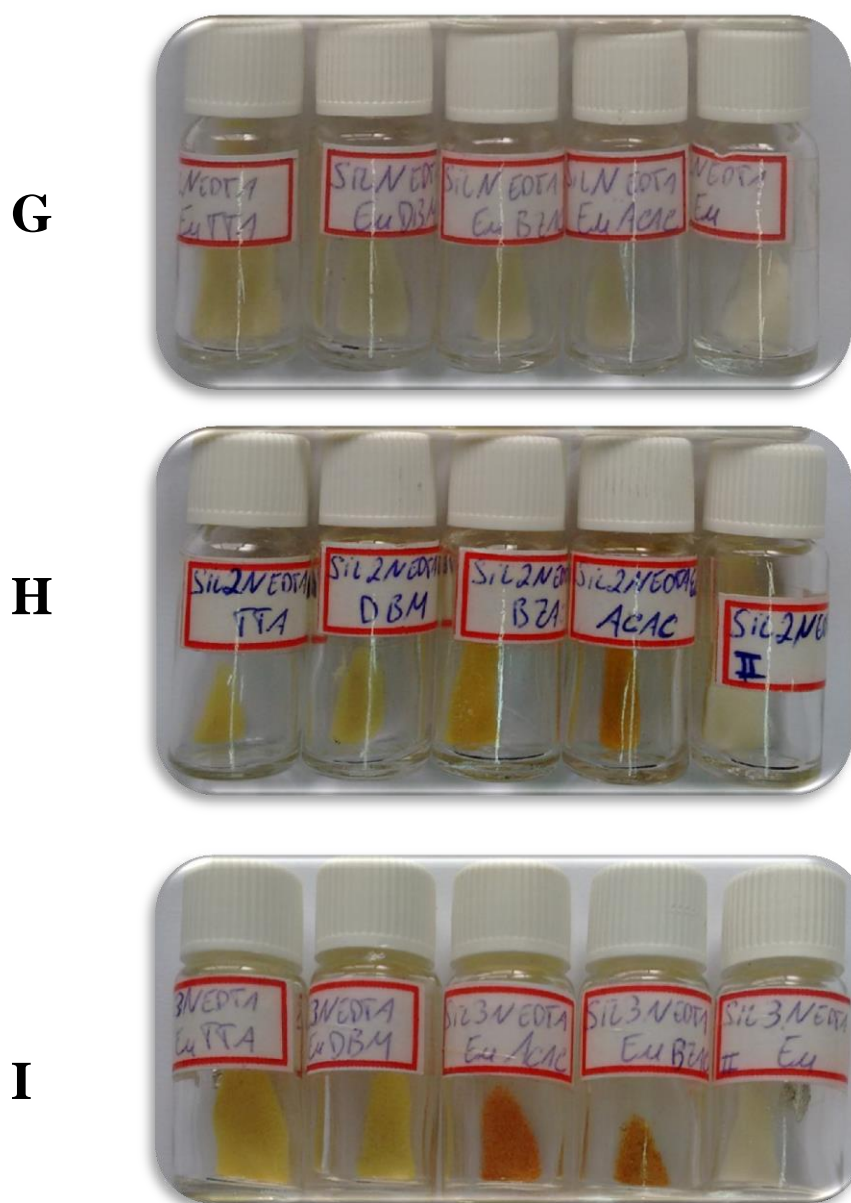


Figura 4.3 - Fotografia dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos Sil1N-EDTAEu-dic (G), Sil2N-EDTAEu-dic (H) e Sil3N-EDTAEu-dic (I) (dic = tta, dbm, bzac e acac), ilustrando a diferença de cor apresentada por estes sistemas



Considerando o *efeito antena* eficiente de alguns ligantes dicetonatos (dic = acac, bzac, dbm e tta) na sensibilização da luminescência desses centros metálicos, os materiais contendo os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  exibiram luminescência de cores vermelha e verde, respectivamente, quando expostos à radiação oriunda de uma lâmpada de luz negra. Esse comportamento luminescente dos materiais obtidos é mais facilmente observado nos

Franklin Pessoa Aguiar

compostos com o íon  $\text{Eu}^{3+}$  (Figura 4.4). Ademais, a eficiência da coordenação dos ligantes dicetonatos aos centros metálicos nos materiais híbridos foi evidenciada pela ausência de luminescência nas condições normais de laboratório das soluções de lavagem desses materiais após a adição dos ligantes (Figura 4.5). Esse comportamento também evidencia a alta estabilidade termodinâmica dos compostos de coordenação de EDTA covalentemente ligados às superfícies dos materiais híbridos.

Figura 4.4 - (A) Fotografia das matrizes  $\text{Si}(\text{XN})\text{-EDTAEu-dic}$  onde  $\text{X}=1,2$  e  $3$  e  $\text{dic}=\text{tta}, \text{dbm}, \text{bzac}$  e  $\text{aca}$ , e (B) ilustração da estrutura do material híbrido  $\text{Si}11\text{N-EDTAEu-tta}$  com suas partículas sólidas luminescentes, quando ambas são expostas à radiação oriunda de uma lâmpada de luz negra

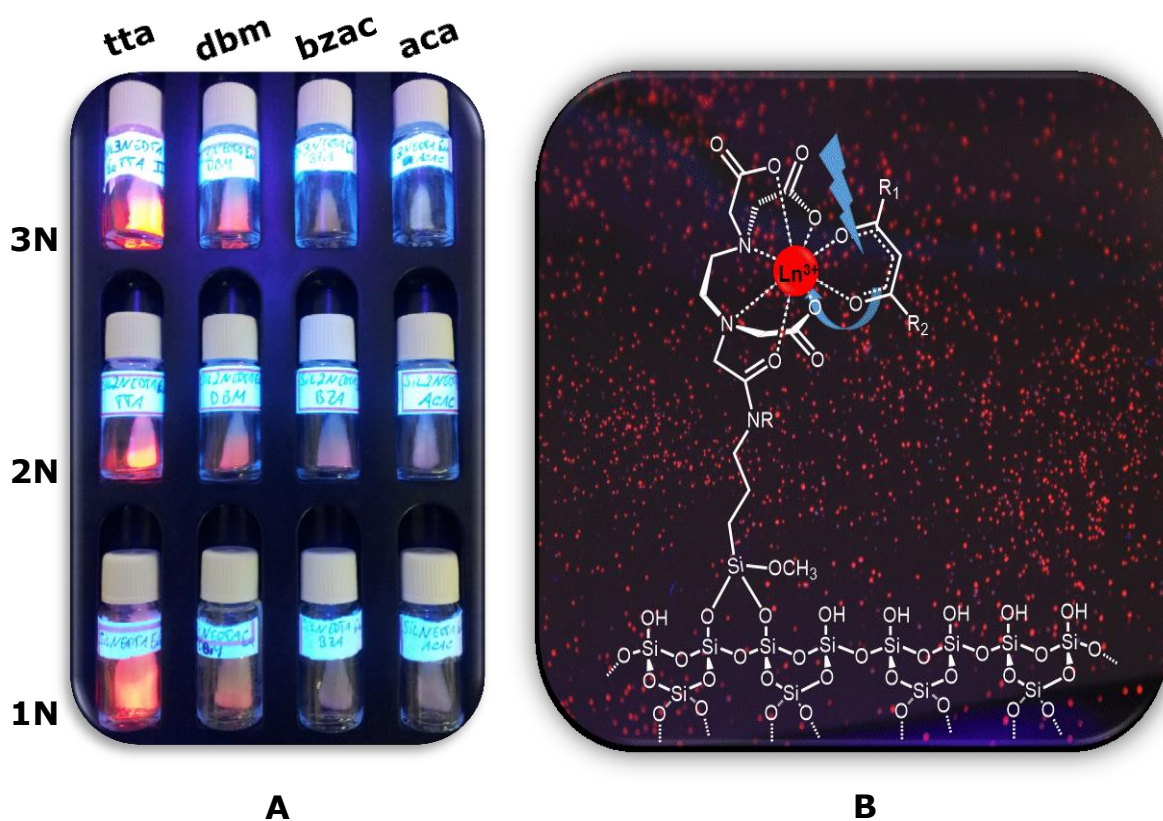
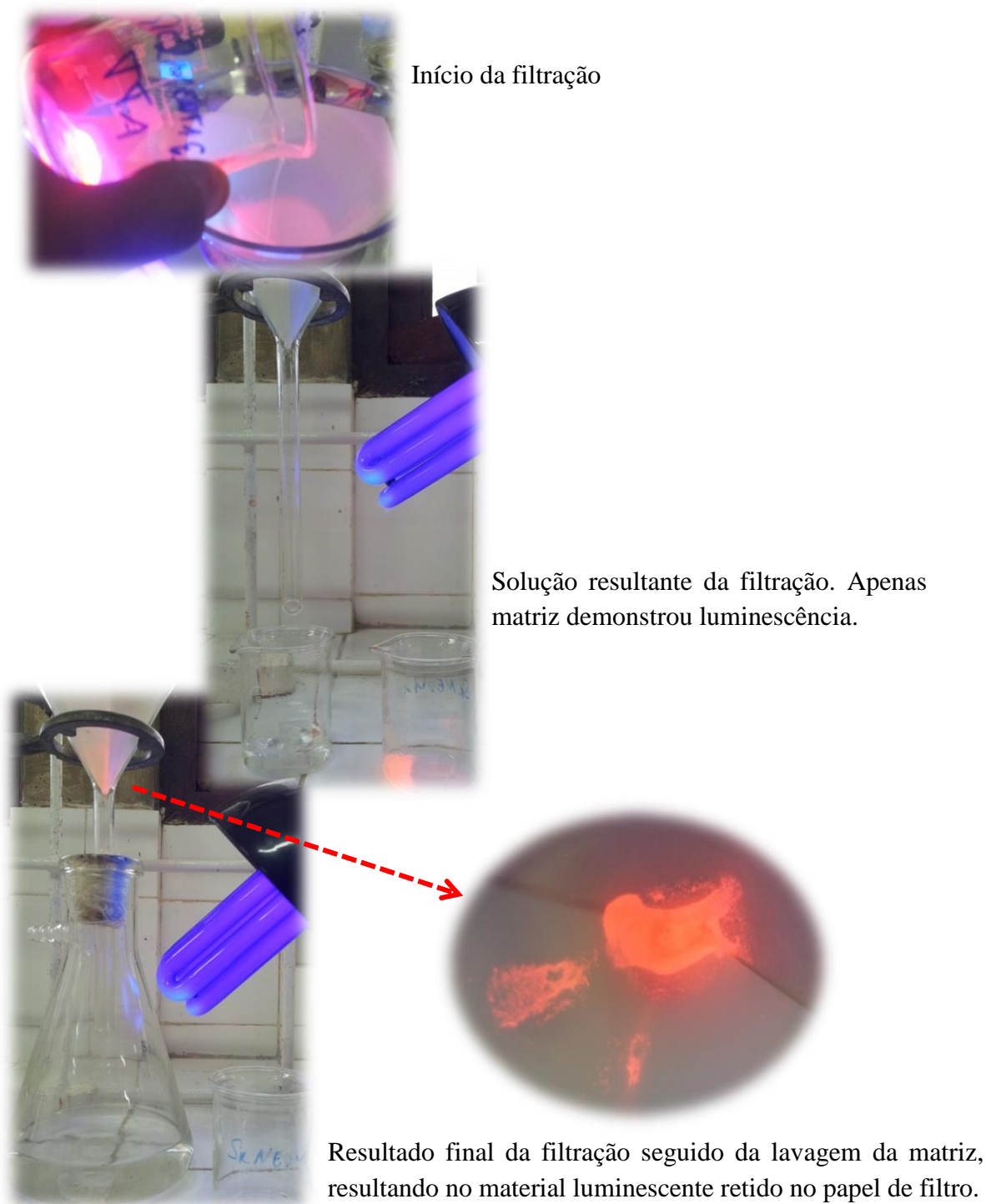




Figura 4.5 - Fotografias da filtração da matriz Sil1N-EDTAEu-tta destacando a solução, resultante da coordenação do ligante dicetonato ao íons lantanídeos quando expostos à radiação oriunda de uma lâmpada de luz negra nas condições normais de laboratório, não mostraram luminescência



## 4.2 Caracterização das matrizes híbridas

### 4.2.1 Análise Elementar

A [Tabela 4.1](#) apresenta os dados de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio e do íon  $\text{Eu}^{3+}$  para as matrizes precursoras SilXN, modificadas com EDTA e também para as superfícies contendo o íon  $\text{Eu}^{3+}$  coordenado por ligantes dicetonatos (SilXN-EDTAEu-dic). Os dados para os sistemas semelhantes com SilXN-EDTATb-dic e SilXN-EDTAGd-dic são apresentados na [Tabela 4.2](#) e [Tabela 4.3](#) respectivamente.

As percentagens de carbono e nitrogênio para superfícies Sil1N, Sil2N e Sil3N mostram que o grau de funcionalização, em termos de número de moles por grama de gel de sílica, apresenta a seguinte tendência: Sil1N (APTS) > Sil2N (DAPTS) > Sil3N (TAPTS). Por outro lado, a tendência para a modificação desses materiais com dianidrido de EDTA é o seguinte: Sil2N-EDTA > Sil1N-EDTA > Sil3N-EDTA. Este resultado foi estimado com base na diferença da percentagem de nitrogênio entre os materiais precursores modificados e não modificados. Uma comparação entre o número de moles de grupos de EDTA e o número de cadeias de amins orgânicas ancorados no material indica que cerca de 28, 15 e 10% das cadeias de amins reagirão com o dianidrido de EDTA para se obter as matrizes híbridas Sil1N-EDTA, Sil2N-EDTA e Sil3N-EDTA, respectivamente. A menor eficiência nos processos de modificação sobre as superfícies Sil2N e Sil3N, em comparação com a Sil1N provavelmente é devido ao impedimento estérico entre os grupos orgânicos mais longos e às interações entre estes e os grupos silanóis na superfície da matriz. Os ligantes  $\beta$ -dicetonatos coordenados com os íons  $\text{Eu}^{3+}$  foram identificados qualitativamente pelo fenômeno da sensibilidade da luminescência. Os materiais híbridos contendo íons  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  apresentaram um comportamento semelhante aos sistemas contendo íon  $\text{Eu}^{3+}$ . No entanto, deve-se ressaltar que os materiais de  $\text{Gd}^{3+}$  foram utilizados no intuito de se investigar as propriedades espectroscópicas das matrizes e dos ligantes coordenados, considerando que estes não transferem energia para este centro metálico.

Tabela 4.1 - Análise Elementar dos materiais híbridos SilXN, SilXN-EDTA, SilXN-EDTAEu-H<sub>2</sub>O e SilXN-EDTAEu-dic, onde X = 1, 2 ou 3 e dic : ligante dicetonato (acac, bzac, dbm ou tta)

Superfície	Carbono		Nitrogênio	
	%C	mmol/g	%N	mmol/g
Sil1N	6,67	5,56	2,27	1,62
Sil1N-EDTA	11,03	9,19	2,96	2,11
Sil1N-EDTAEu-H <sub>2</sub> O	9,24	7,70	3,39	2,42
Sil1N-EDTAEu-tta	10,89	9,08	3,21	2,29
Sil1N-EDTAEu-dbm	10,42	8,68	2,71	1,94
Sil1N-EDTAEu-bzac	10,19	8,49	3,17	2,26
Sil1N-EDTAEu-acac	10,01	8,34	2,83	2,02
Sil2N	6,26	5,22	2,91	2,08
Sil2N-EDTA	10,17	8,48	3,74	2,67
Sil2N-EDTAEu-H <sub>2</sub> O	9,20	7,67	3,03	2,16
Sil2N-EDTAEu-tta	10,69	8,91	3,25	2,32
Sil2N-EDTAEu-dbm	10,05	8,38	3,19	2,28
Sil2N-EDTAEu-bzac	10,18	8,48	2,71	1,94
Sil2N-EDTAEu-acac	10,04	8,37	3,32	2,37
Sil3N	11,11	9,26	4,81	3,44
Sil3N-EDTA	14,21	11,84	5,13	3,66
Sil3N-EDTAEu-H <sub>2</sub> O	11,27	9,39	4,03	2,88
Sil3N-EDTAEu-tta	13,75	11,46	4,15	2,96
Sil3N-EDTAEu-dbm	12,87	10,73	4,01	2,86
Sil3N-EDTAEu-bzac	13,12	10,93	4,15	2,96
Sil3N-EDTAEu-acac	12,13	10,11	4,07	2,91

Tabela 4.2 - Análise Elementar dos materiais híbridos SilXN, SilXN-EDTA, SilXN-EDTATb-H<sub>2</sub>O e SilXN-EDTATb-dic, onde X = 1, 2 ou 3 e dic : ligante dicetonato (acac, bzac, dbm ou tta)

Superfície	Carbono		Nitrogênio	
	%C	mmol/g	%N	mmol/g
Sil1N	6,67	5,56	2,27	1,62
Sil1N-EDTA	11,03	9,19	2,96	2,11
Sil1N-EDTATb-H <sub>2</sub> O	9,32	7,77	2,99	2,14
Sil1N-EDTATb-tta	9,93	8,28	2,70	1,93
Sil1N-EDTATb-dbm	9,54	7,95	3,02	2,16
Sil1N-EDTATb-bzac	9,47	7,89	2,75	1,96
Sil1N-EDTATb-acac	9,70	8,08	2,91	2,08
Sil2N	6,26	5,22	2,91	2,08
Sil2N-EDTA	10,17	8,48	3,74	2,67
Sil2N-EDTATb-H <sub>2</sub> O	9,34	7,78	3,33	2,38
Sil2N-EDTATb-tta	10,30	8,58	3,63	2,59
Sil2N-EDTATb-dbm	10,00	8,33	3,34	2,39
Sil2N-EDTATb-bzac	10,23	8,53	3,10	2,21
Sil2N-EDTATb-acac	9,77	8,14	3,30	2,36
Sil3N	11,11	9,26	4,81	3,44
Sil3N-EDTA	14,21	11,84	5,13	3,66
Sil3N-EDTATb-H <sub>2</sub> O	11,45	9,54	4,02	2,87
Sil3N-EDTATb-tta	12,60	10,50	4,00	2,86
Sil3N-EDTATb-dbm	12,39	10,33	4,01	2,86
Sil3N-EDTATb-bzac	12,54	10,45	4,18	2,99
Sil3N-EDTATb-acac	12,27	10,23	3,89	2,78



Tabela 4.3 - Análise Elementar dos materiais híbridos SilXN, SilXN-EDTA, SilXN-EDTAGd-H<sub>2</sub>O e SilXN-EDTAGd-dic, onde X = 1, 2 ou 3 e dic : ligante dicetonato (acac, bzac, dbm ou tta)

Superfície	Carbono		Nitrogênio	
	%C	mmol/g	%N	mmol/g
Sil1N	6,67	5,56	2,27	1,62
Sil1N-EDTA	11,03	9,19	2,96	2,11
Sil1N-EDTAGd-H <sub>2</sub> O	8,81	7,34	2,65	1,89
Sil1N-EDTAGd-tta	9,81	8,18	2,78	1,99
Sil1N-EDTAGd-dbm	9,23	7,69	2,74	1,96
Sil1N-EDTAGd-bzac	9,30	7,75	2,84	2,03
Sil1N-EDTAGd-acac	9,03	7,53	2,77	1,98
Sil2N	6,26	5,22	2,91	2,08
Sil2N-EDTA	10,17	8,48	3,74	2,67
Sil2N-EDTAGd-H <sub>2</sub> O	8,96	7,47	3,00	2,14
Sil2N-EDTAGd-tta	10,24	8,53	3,35	2,39
Sil2N-EDTAGd-dbm	9,76	8,13	3,20	2,29
Sil2N-EDTAGd-bzac	9,84	8,20	3,29	2,35
Sil2N-EDTAGd-acac	9,84	8,20	3,05	2,18
Sil3N	11,11	9,26	4,81	3,44
Sil3N-EDTA	14,21	11,84	5,13	3,66
Sil3N-EDTAGd-H <sub>2</sub> O	10,86	9,05	3,91	2,79
Sil3N-EDTAGd-tta	12,53	10,44	3,96	2,83
Sil3N-EDTAGd-dbm	12,35	10,29	3,79	2,71
Sil3N-EDTAGd-bzac	12,39	10,33	4,03	2,88
Sil3N-EDTAGd-acac	11,84	9,87	3,92	2,80

### 4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As [Figura 4.6](#), [Figura 4.7](#) e [Figura 4.8](#) apresentam o espectro de FT-IR para os materiais híbridos, SilXN, SilXN-EDTAEu, SilXN-EDTAEu-dic (onde X = 1, 2, ou 3 e dic = acac, bzac, ou tta dbm) registrados no intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  utilizando a técnica de pastilha de KBr. A banda larga com picos em 1085, 796 e 460  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento assimétrico, estiramento simétrico e deformação angular dos modos vibracionais de grupos Si-O-Si, respectivamente [\[178\]](#). O espectro FT-IR para todos os materiais híbridos mostram claramente as bandas em 3450  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos estiramentos ( $\nu\text{OH}$ ,  $\nu\text{NH}$ ) e em 1650  $\text{cm}^{-1}$  a deformação angular ( $\delta\text{N-H}$ ) de dobragem, devido aos grupos de amina. Além disso, observam-se bandas fracas em aproximadamente 2930  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas ao estiramento C-H do grupo propil ancoradas à superfície da sílica gel [\[179\]](#).

Em comparação com os espectros de FT - IR para os sistemas SilXN , aqueles para SilXN-EDTANa exibem uma banda a aproximadamente 1380  $\text{cm}^{-1}$  e também apresentam um aumento na intensidade da banda larga em 1637  $\text{cm}^{-1}$ , que são atribuídas ao modos estiramento vibracional simétrica e antissimétrica dos grupos  $\text{COO}^-$ . Infelizmente, não foi possível identificar o modo de coordenação dos ligantes  $\beta$ - dicetonato com base nos dados de FT-IR, devido à baixa concentração destes ligantes na superfície da matriz híbrida. Um comportamento semelhante foi relatado por Tang e colaboradores no artigo com complexos de lantanídeos luminescentes ancorados a argila Attapulgite [\[180\]](#).

Figura 4.6 - Espectros FT -IR para as matrizes híbridas Sil1N, Sil1N-EDTA, Sil1N-EDTAEu-dic e Sil1N-EDTAEu-H<sub>2</sub>O (dic : acac , bzac , dbm e tta)

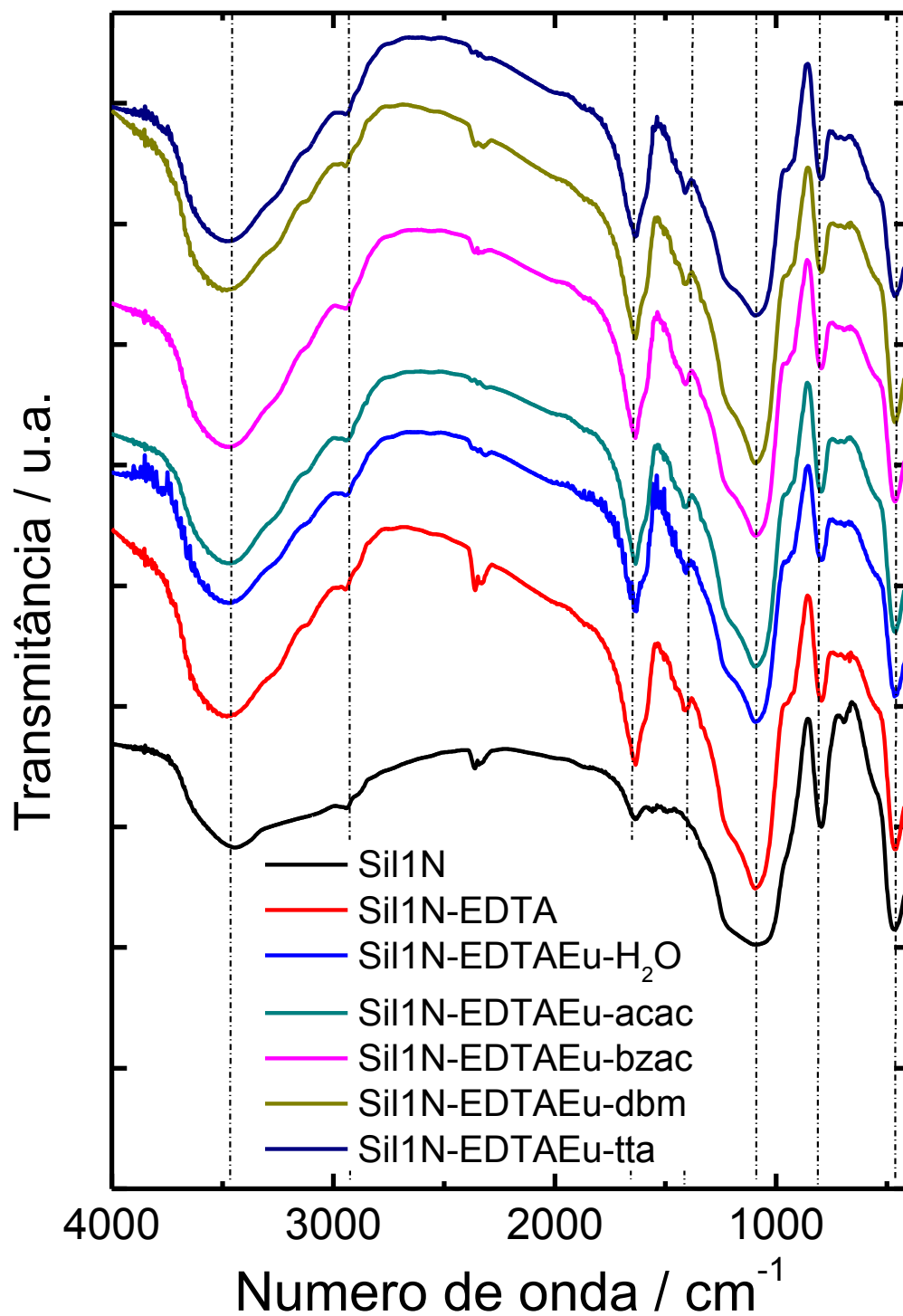


Figura 4.7 - Espectros FT -IR para as matrizes híbridas Sil2N, Sil2N-EDTA, Sil2N-EDTAEu-dic e Sil2N-EDTAEu-H<sub>2</sub>O (dic : acac , bzac , dbm e tta)

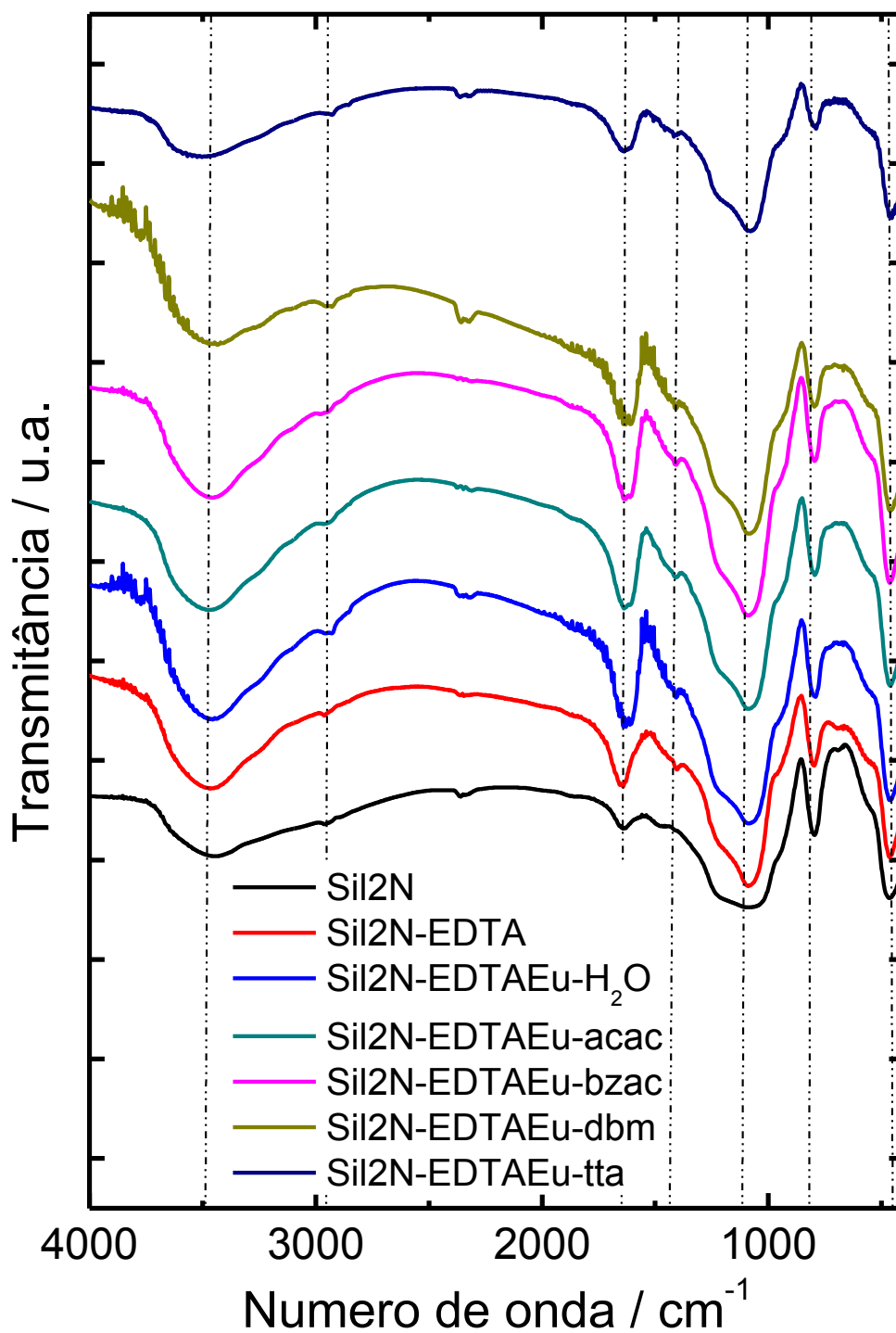
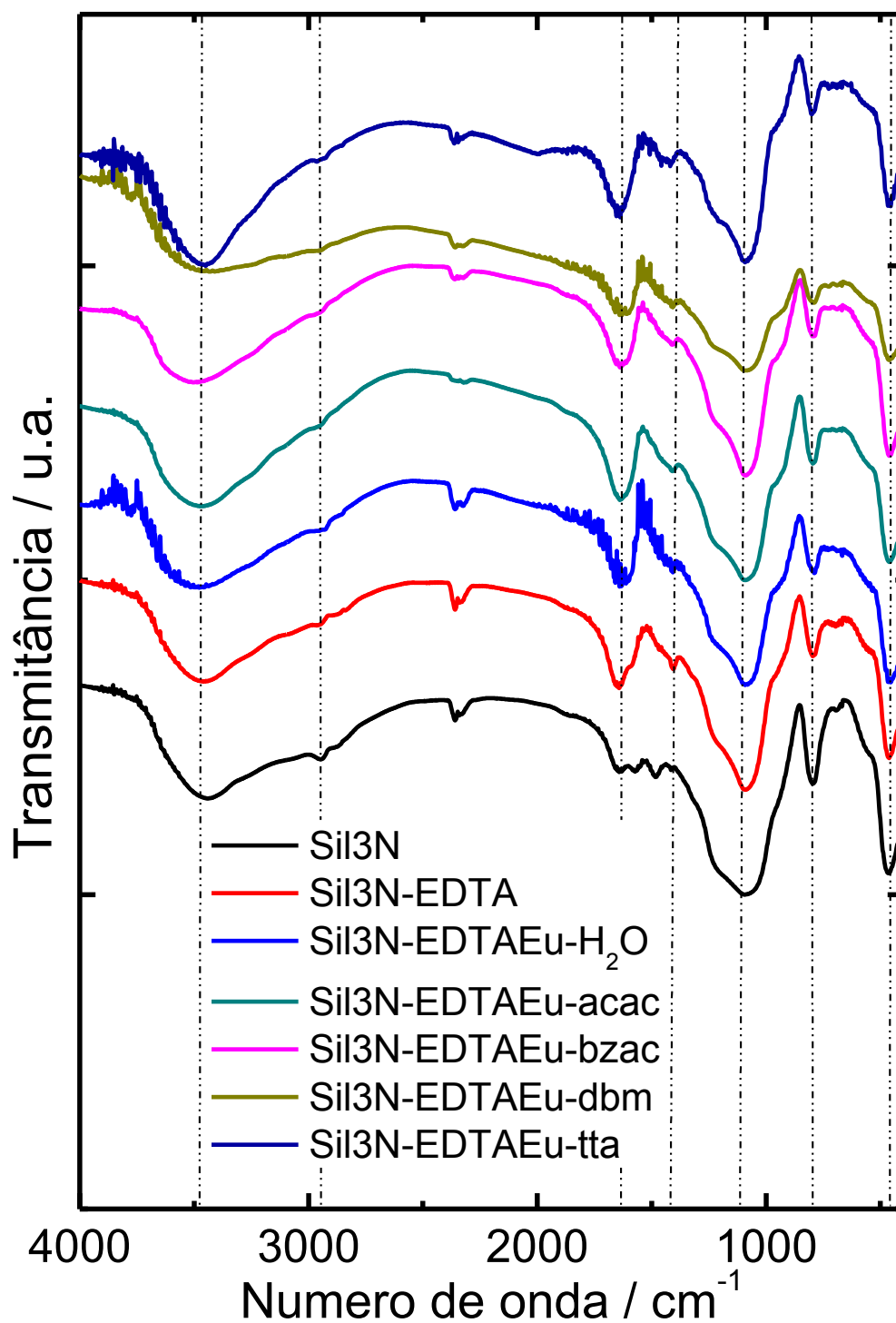


Figura 4.8 - Espectros FT -IR para as matrizes híbridas Sil3N, Sil3N-EDTA, Sil3N-EDTAEu-dic e Sil3N-EDTAEu-H<sub>2</sub>O (dic : acac , bzac , dbm e tta)



### 4.2.3 Espectros de reflectância dos materiais híbridos

Os espectros de reflectância difusa dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos SiXN-EDTA<sub>n</sub>-dic, onde X = 1, 2 ou 3 e dic = ligante dicetonato (acac, bzac, dbm ou tta) foram registrados com o intuito de se investigar a presença dos ligantes dicetonatos sobre a superfície do material.

A Figura 4.9, Figura 4.10 e Figura 4.11 apresentam os espectros de reflectância de todos os materiais híbridos dos sistemas com o íon Eu<sup>3+</sup> estudados neste trabalho. Nos sistemas SiXN é observado uma forte absorção na região do ultravioleta a partir de 300 nm, que pode ser atribuído à sílica gel precursora. Observa-se também que com a modificação deste material com EDTA ocorre o surgimento de uma banda larga levemente deslocada para menor energia devido à associação à transição S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> (região de 350 nm) devido à presença da orgânica do EDTA. Essa banda sofre um pequeno deslocamento para menores energias quando o íon lantanídeo é coordenado aos grupos carboxilatos, como pode ser observado nos espectros dos sistemas SiXN-EDTA-Eu.

De um modo geral, nas matrizes contendo os ligantes dicetonatos é possível observar bandas larga de absorção em aproximadamente 380 nm referente à transição S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> dos grupos ligantes dicetonatos [181]. Estas são características da estrutura eletrônica de cada ligante β-dicetonato presente nas matrizes contendo os íons Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>. Estes resultados confirmam a presença dos ligantes sobre as superfícies dos materiais. Provavelmente, estes ligantes encontram-se coordenados aos centros metálicos [26]. Nos materiais Si2N-EDTA-Eu-dic e Si3N-EDTA-Eu-dic (em que dic= acac e bzac) é possível observar uma banda larga em aproximadamente 500 nm que se sobrepõe à banda do ligante dicetonato. Como mencionado anteriormente, a absorção nesta região contribui para uma coloração alaranjada dos materiais, e tem sido atribuída a prováveis interações dos ligantes dicetonatos com os grupos amino não funcionalizados e/ou aminos internos na cadeia dos agentes sililantes que contribuem para a formação de bases de Schiff.

Um comportamento semelhante pode ser observado nos espectros dos materiais contendo os íons Gd<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>, evidenciando que o comportamento observado não se deve à presença de bandas de transferência de carga metal-ligante (Apêndice: Figuras A1 – A6).

Figura 4.9 - Espectros de reflectância dos materiais híbridos a base de sílica gel contendo complexos de EDTA sobre a superfície funcionalizada: Sil1N-EDTAEu-Ln onde Ln= acac, bzac, dbm ou tta e seus precursores.

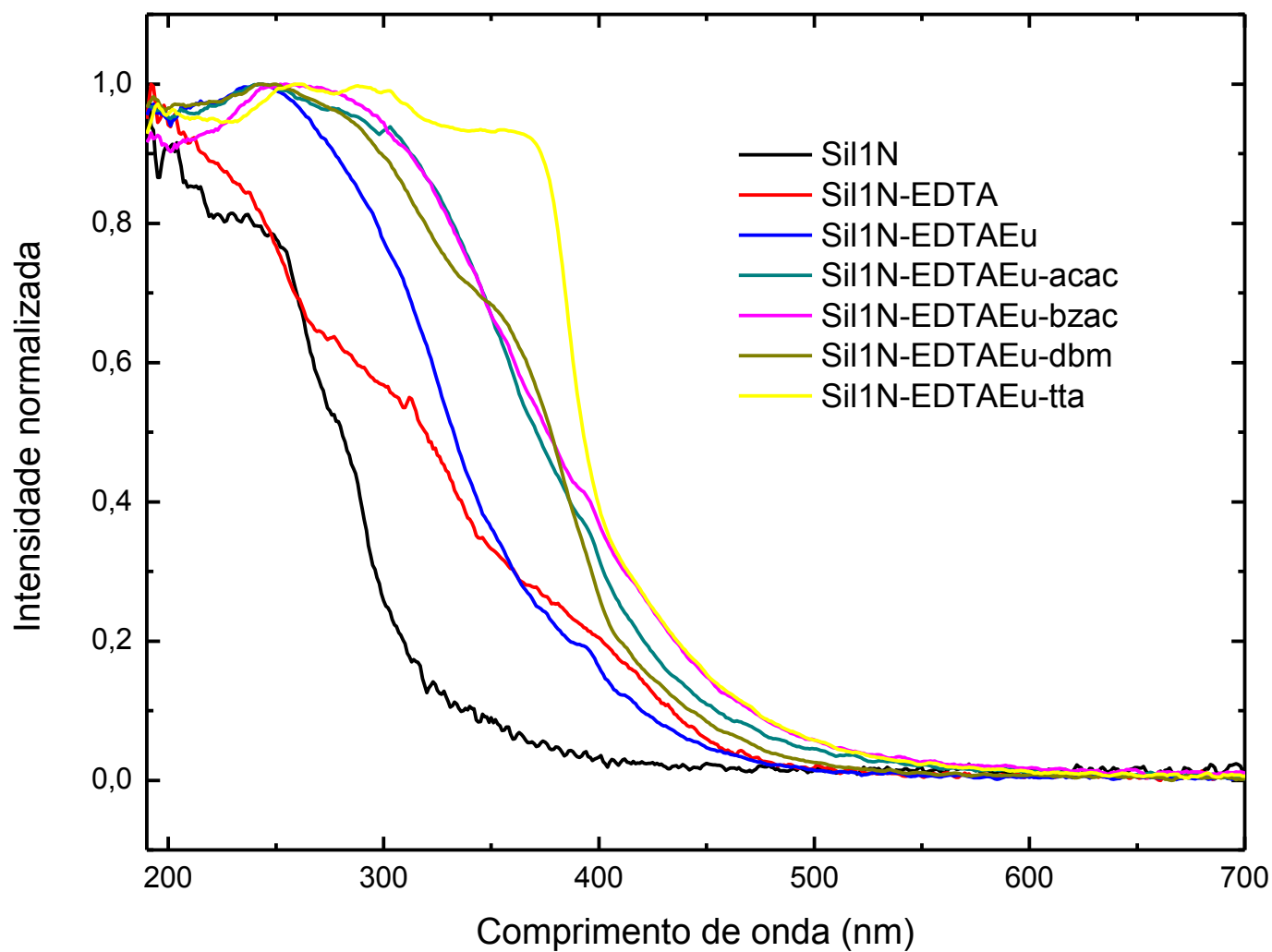


Figura 4.10 - Espectros de reflectância dos materiais híbridos a base de sílica gel contendo complexos de EDTA sobre a superfície funcionalizada: Sil2N-EDTAEu- onde Ln= acac, bzac, dbm ou tta e seus precursores.

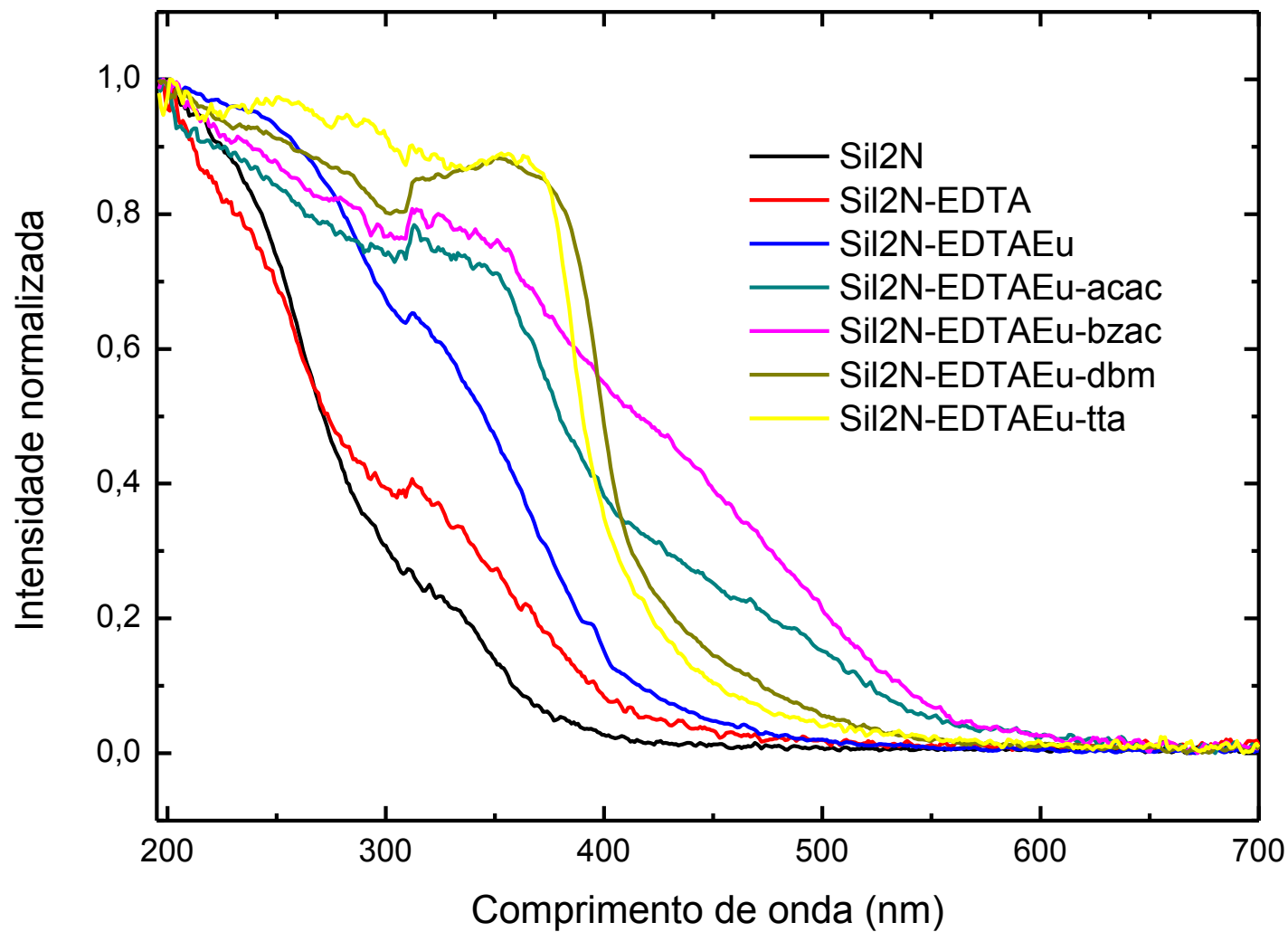
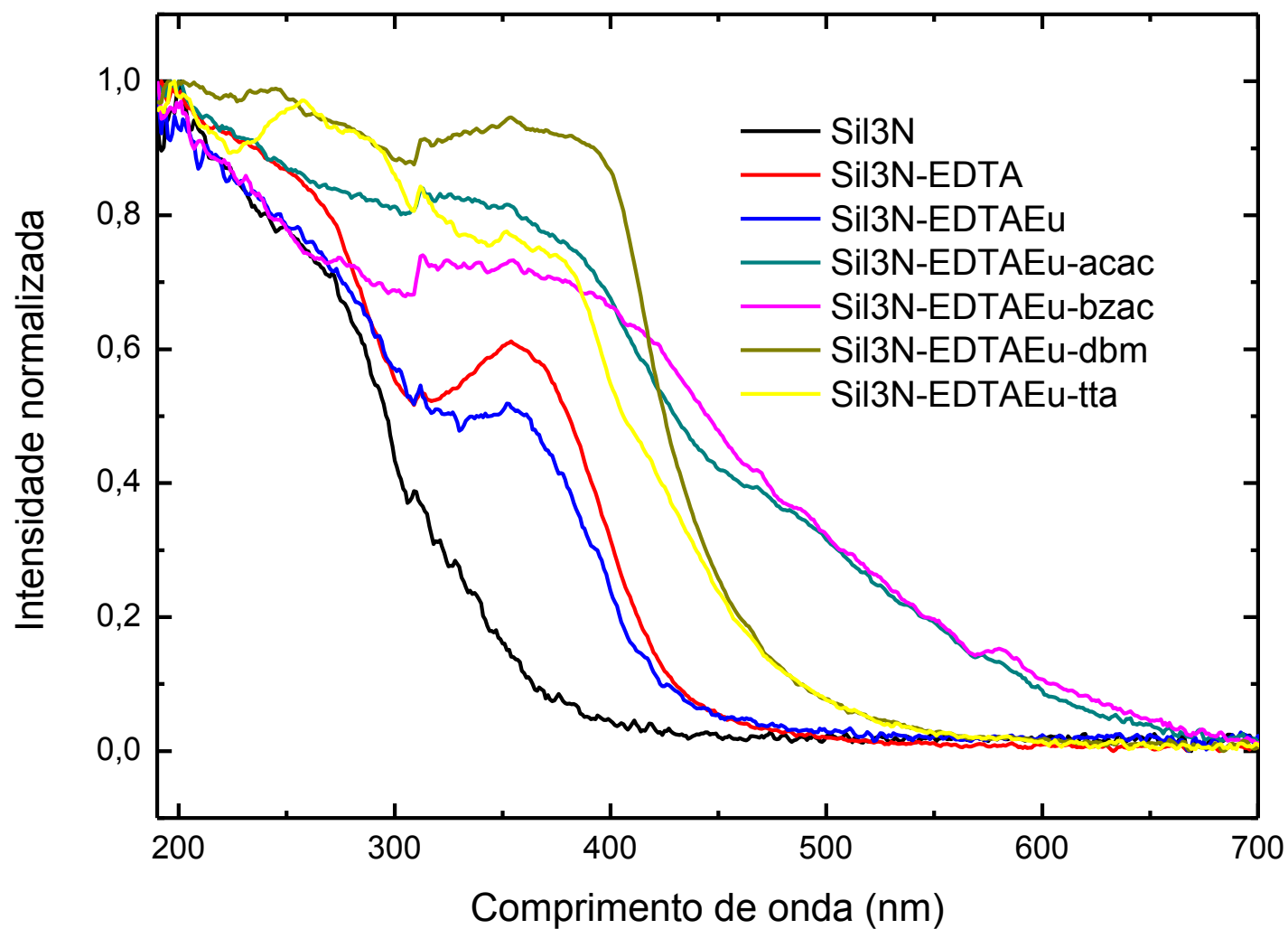




Figura 4.11 - Espectros de reflectância dos materiais híbridos a base de sílica gel contendo complexos de EDTA sobre a superfície funcionalizada: Sil3N-EDTAEu-Ln onde Ln= acac, bzac, dbm ou tta e seus precursores.



#### 4.2.4 Análises térmicas dos materiais híbridos

A análise termogravimétrica é uma técnica muito utilizada para a verificação de alterações de natureza química em função da temperatura em sistemas líquidos ou sólidos. Em razão disso, ela pode dar informação sobre a estabilidade térmica do sistema, determinando-se a temperatura inicial de perda de massa da primeira etapa do processo de degradação. Sistema pode ser uma substância simples ou material de natureza mais complexa. Esta técnica também pode corroborar com os dados de análises elementares em sistemas químicos como, por exemplo, complexos de íons metálicos ou materiais tipo orgânico-inorgânico, como é o caso das sílicas funcionalizadas com os agentes sililantes utilizadas neste trabalho. Os resultados da análise elementar de carbono e nitrogênio e a perda de massa integral determinada por ambas as técnicas podem ser comparadas e fornecer subsídios para uma melhor compreensão das propriedades desses materiais.

Neste trabalho foram realizadas análises termogravimétricas das matrizes Sil, SilXN, SILXN-EDTA, SilXN-EDTALn, SilXN-EDTALn-dic. As curvas TGs e os dados que caracterizam a estabilidade térmica dos materiais são apresentados, respectivamente, nas [Figura 4.12](#) a 4.14 e nas [Tabela 4.4](#) - [Tabela 4.6](#). Para todos os materiais a perda de massa inicial é referente a saída da água fisicamente adsorvida. Para a sílica gel ativada, essa perda de massa é de 0,9% na faixa de 39-153 °C. Na sequência, com o aquecimento o material apresenta uma segunda perda de massa de 5,56% em 153-900 °C devido à condensação dos grupos silanóis da superfície da sílica gel [170].

Em relação às sílicas funcionalizadas também se constata a perda de massa referente à água adsorvida fisicamente, porém, os valores foram 2,3, 2,61 e 1,65%, respectivamente, para: Sil1N, Sil2N e Sil3N.

De modo geral, observou-se que os materiais Sil1N, Sil2N e Sil3N se decompõem em três etapas de perdas de massa, onde à primeira se atribui a liberação da água fisicamente adsorvida e a segunda deve-se à fração orgânica referente aos grupos aminos constituintes da cadeia orgânica ligada covalentemente à matriz da sílica gel e à água de condensação dos grupos silanóis adjacentes. A terceira etapa pode ser associada à fração restante dos grupos orgânicos e aos silanóis resmanescentes, isto é, grupos hidroxilas não adjacentes. A comparação das perdas de massa totais desses três materiais mostra a sequência esperada: Sil1N<Sil2N<Sil3N, porém, quando essas matrizes foram modificadas com o EDTA

*Franklin Pessoa Aguiar*

observou-se também um aumento na porcentagem de perda de massa da primeira para a segunda etapa e este aumento continua para as matrizes contendo o íon  $\text{Ln}^{3+}$  e a antena.

É importante frisar que aumento de perda de massa na terceira e quarta etapa no SilXN-EDTALn com o  $\beta$ -dicetonato sugerem que a interação entre esses dois grupos se dá de forma efetiva devido a maior liberação destes grupos orgânicos associados a água de condensação remanescente. Esses resultados corroboram com a os percentuais de carbono e nitrogênio obtidos através da análise elementar. Os percentuais de perda de massa estão descritos nas [Tabela 4.4](#), [Tabela 4.5](#) e [Tabela 4.6](#).

As curvas de TG/DTG e DTA dos materiais apresentam mesmos perfis onde a DTG nos remete fielmente o início e o fim de cada etapa de perda de massa. A curva DTA apresenta a primeira transição endotérmica em todos os gráficos, processos endotérmicos decorrentes da perda de água fisicamente adsorvida pelo material. As curvas TG/DTG e DTA dos complexos estão no apêndice ([Figura A 7 – Figura A 32](#)).

Em virtude da primeira etapa de perda de massa esta associada a saída de moléculas de água fisicamente adsorvidas o estudo da estabilidade térmica foi realizado com base na temperatura inicial de perda de massa da segunda etapa (início da decomposição da fase orgânica).

A partir da análise das temperaturas de decomposição do início da segunda etapa de perda de massa podemos estabelecer a seguinte ordem crescente de estabilidade térmica:

Para o grupo ATPS temos:

- Sil1N-EDTA < Sil1N-EDTAEu-tta < Sil < Sil1N-EDTAGd-tta < Sil1N < Sil1N-EDTATb-tta < Sil1N-EDTAEu

Para o grupo DATPS temos:

- Sil2N-EDTA < Sil < Sil2N-EDTAGd-tta < Sil2N-EDTATb-tta < Sil2N-EDTAEu-tta < Sil2N < Sil2N-EDTAEu

Para o grupo TATPS temos:

- Sil3N < Sil3N-EDTAGd-tta < Sil3N-EDTATb-tta < Sil3N-EDTAEu-tta = Sil3N-EDTAGd-dbm < Sil < Sil3N-EDTA < Sil3N-EDTAEu < Sil3N-EDTATb-dbm < Sil3N-EDTAEu-dbm

Estabelecido este perfil pode-se atribuir a matriz SilXN-EDTA uma menor estabilidade térmica comparada em seu grupo com mesmo agente sililante. Para os grupos APTS e DAPTS a matriz com menor estabilidade foi a Sil1N-EDTA e Sil2N-EDTA respectivamente. Assim, a adsorção do íon  $\text{Eu}^{3+}$  culmina em um aumento na temperatura do início da perda de massa na segunda etapa referente a liberação de matéria orgânica. Nos grupos DAPTS e TAPTS foi obedecido a ordem crescente da matriz SilXN-EDTAGd-tta < SilXN-EDTATb-tta < SilXN-EDTAEu-tta indicando a sensibilidade ao íon lantanídeo adsorvido, este mesmo comportamento é observado na mudança do ligante  $\beta$ -dicetonato tta por dbm no Sil3N-EDTA.

Tabela 4.4 - Percentuais de perda de massa analisados através dos dados das curvas termogravimétricas da sílica gel e das sílicas modificadas Sil1N, Sil1N-EDTA, Sil1N-EDTAEu, Sil1N-EDTAEu-tta, Sil1N-EDTAGd-tta e Sil1N-EDTATb-tta

Superfície	Perda de massa (%)	Intervalo de Temperatura (°C)
Sílica gel	0,9	39 – 153
	5,56	153 – 900
<b>Total</b>	<b>6,46</b>	
Sil1N	2,30	39 – 156
	6,00	156 – 475
	6,25	475 – 900
<b>Total</b>	<b>14,55</b>	
Sil1N-EDTA	1,36	39 – 132
	2,10	132 – 264
	19,39	264 – 900
<b>Total</b>	<b>22,85</b>	
Sil1N-EDTAEu	3,34	39 – 172
	7,65	172 – 405
	11,81	405 – 900
<b>Total</b>	<b>22,80</b>	
Sil1N-EDTAEu-tta	2,23	39 – 152
	2,01	152 – 268
	7,00	268 – 408
	12,11	408 – 900
<b>Total</b>	<b>23,35</b>	
Sil1N-EDTAGd-tta	2,83	39 – 154
	1,80	154 – 264
	7,74	164 – 416
	10,98	416 – 900
<b>Total</b>	<b>23,35</b>	
Sil1N-EDTATb-tta	3,94	39 – 165
	1,96	165 – 261
	20,77	261 – 900
<b>Total</b>	<b>26,67</b>	

Tabela 4.5 - Percentuais de perda de massa analisados através dos dados das curvas termogravimétricas da sílica gel e das sílicas modificadas Sil2N, Sil2N-EDTA, Sil2N-EDTAEu, Sil2N-EDTAEu-tta, Sil2N-EDTAGd-tta e Sil2N-EDTATb-tta

Superfície	Perda de massa (%)	Intervalo de Temperatura (°C)
Sílica gel	0,9	39 – 153
	5,56	153 – 900
Sil2N	2,61	39 – 164
	4,65	164 – 368
	8,96	386 – 900
<b>Total</b>	<b>16,22</b>	
Sil2N-EDTA	3,37	39 – 150
	22,44	150 – 900
<b>Total</b>	<b>25,81</b>	
Sil2N-EDTAEu	4,19	39 – 175
	11,67	175 – 468
	9,76	468 – 840
<b>Total</b>	<b>25,62</b>	
Sil2N-EDTAEu-tta	3,47	39 – 162
	2,05	162 – 257
	12,00	257 – 482
	9,28	482 – 879
<b>Total</b>	<b>26,80</b>	
Sil2N-EDTAGd-tta	2,84	39 – 156
	1,70	156 – 260
	9,46	260 – 444
	10,08	444 – 900
<b>Total</b>	<b>24,08</b>	
Sil2N-EDTATb-tta	3,91	39 – 157
	2,74	157 – 268
	14,3	268 – 528
	6,58	528 – 880
<b>Total</b>	<b>27,53</b>	

Tabela 4.6 - Percentuais de perda de massa analisados através dos dados das curvas termogravimétricas da sílica gel e das sílicas modificadas Sil3N, Sil3N-EDTA, Sil3N-EDTAEu, Sil3N-EDTAEu-tta, Sil3N-EDTATb-tta e Sil3N-EDTAGd-tta, Sil3N-EDTAEu-dbm, Sil3N-EDTATb-dbm e Sil3N-EDTAGd-dbm

Superfície	Perda de massa (%)	Intervalo de Temperatura (°C)
Sílica gel	0,9	39 – 153
	5,56	153 – 900
Sil3N	1,65	39 – 111
	2,23	111 – 205
	18,53	205 – 894
<b>Total</b>	<b>22,41</b>	
Sil3N-EDTA	4,76	39 – 154
	2,40	154 – 238
	17,33	238 – 462
	8,42	462 – 842
<b>Total</b>	<b>32,91</b>	
Sil3N-EDTAEu	4,20	39 – 155
	25,01	155 – 900
<b>Total</b>	<b>29,21</b>	
Sil3N-EDTAEu-tta	4,11	39 – 152
	4,64	152 – 269
	11,25	269 – 447
	14,01	447 – 900
<b>Total</b>	<b>34,01</b>	
Sil3N-EDTATb-tta	3,97	39 – 140
	5,33	140 – 273
	13,4	273 – 472
	11,84	472 – 900
<b>Total</b>	<b>34,54</b>	
Sil3N-EDTAGd-tta	2,97	39 – 132
	5,21	132 – 270
	24,96	270 – 900
<b>Total</b>	<b>33,14</b>	

Superfície	Perda de massa (%)	Intervalo de Temperatura (°C)
<b>Sil3N-EDTAEu-dbm</b>	4,45	39 – 165
	14,24	165 – 464
	12,99	464 – 900
<b>Total</b>	<b>31,68</b>	
<b>Sil3N-EDTATb-dbm</b>	6,32	39 – 160
	16,91	160 – 491
	11,35	491 – 900
<b>Total</b>	<b>34,58</b>	
<b>Sil3N-EDTAGd-dbm</b>	5,27	39 – 152
	28,37	152 – 900
<b>Total</b>	<b>33,64</b>	



Figura 4.12 - Curva termogravimétrica (TG) das matrizes SilXN, SilXN-EDTA, SilXN-EDTAEu e SilXN-EDTAEu-tta em razão de aquecimento a 10 °C/min, onde: (a) X=1

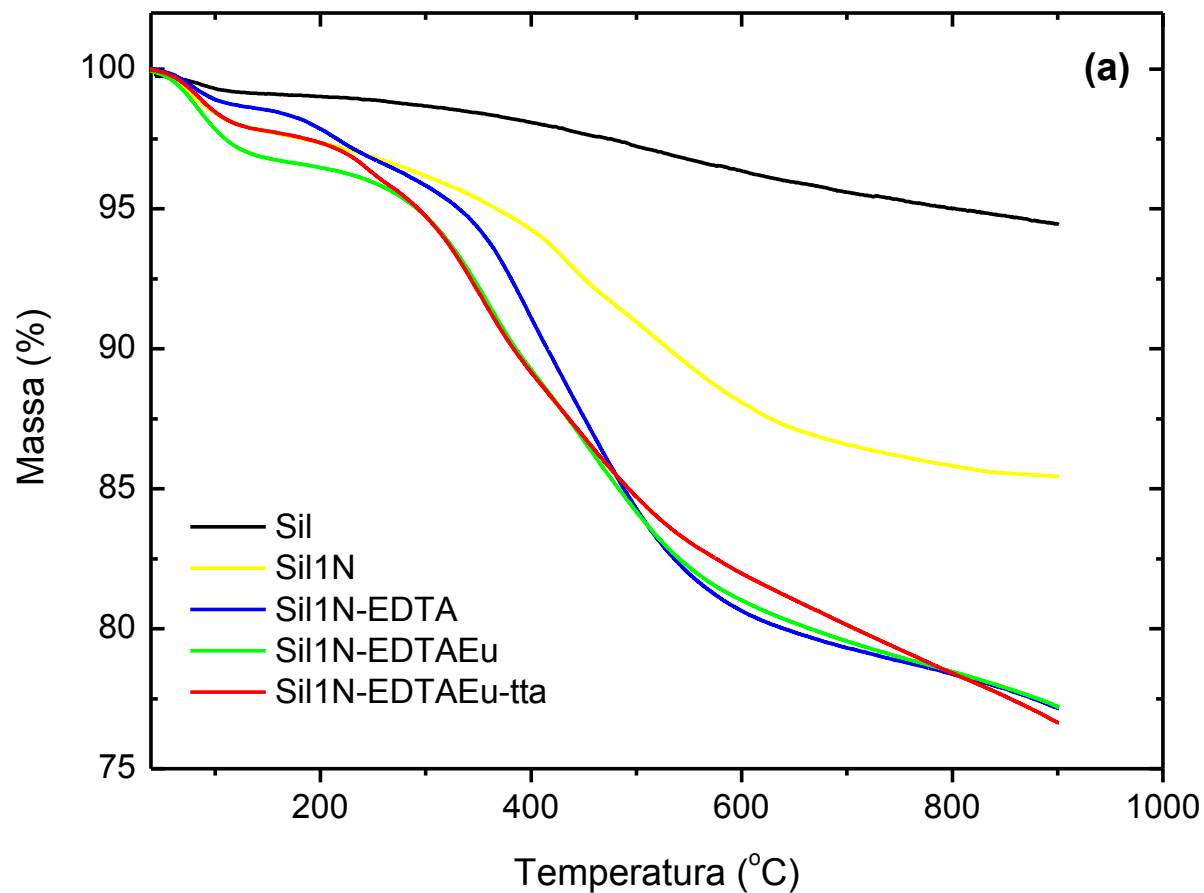


Figura 4.13 - Curva termogravimétrica (TG) das matrizes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-EDTA, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-EDTAEu e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-EDTAEu-tta em razão de aquecimento a 10 °C/min, onde: (b)X=2

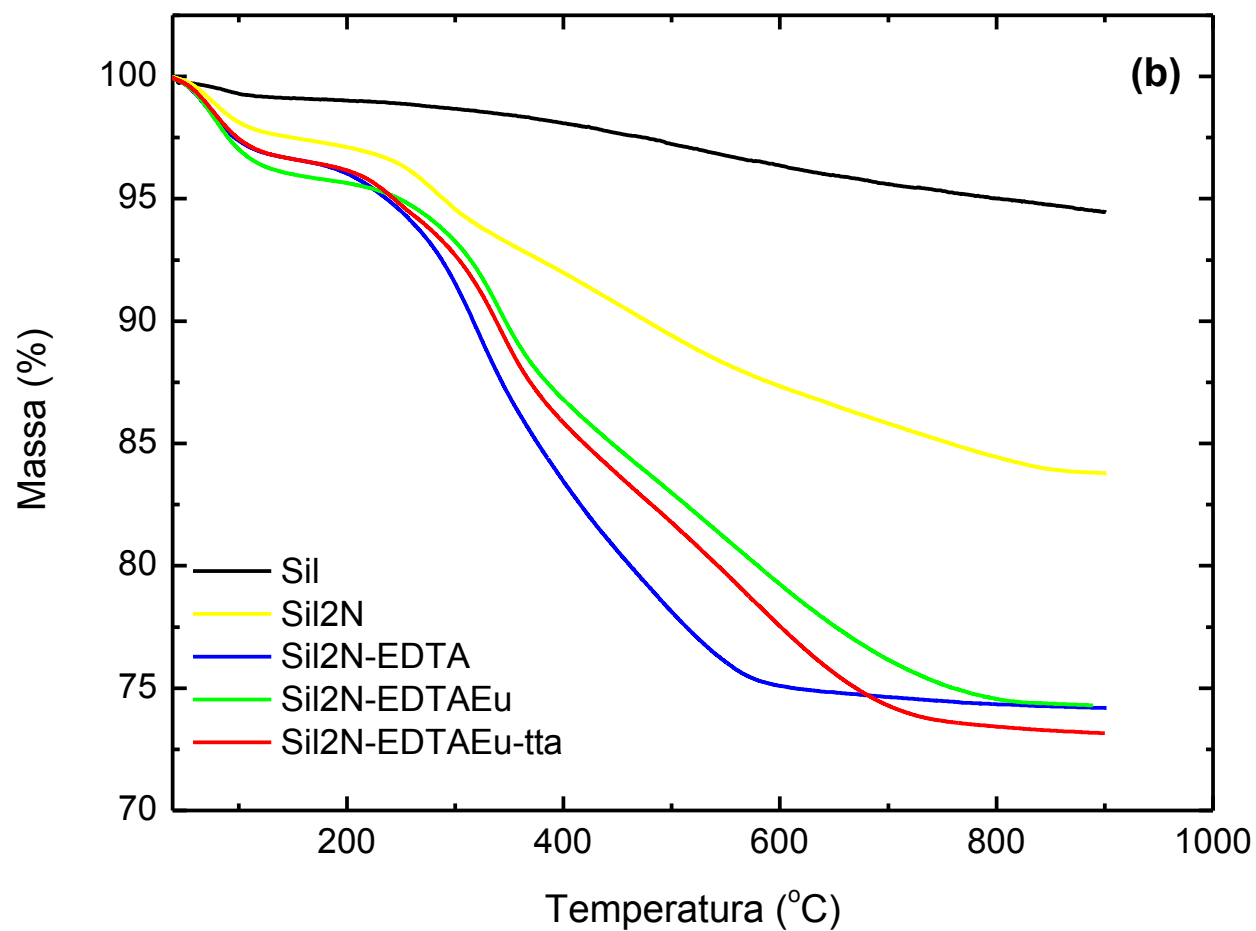
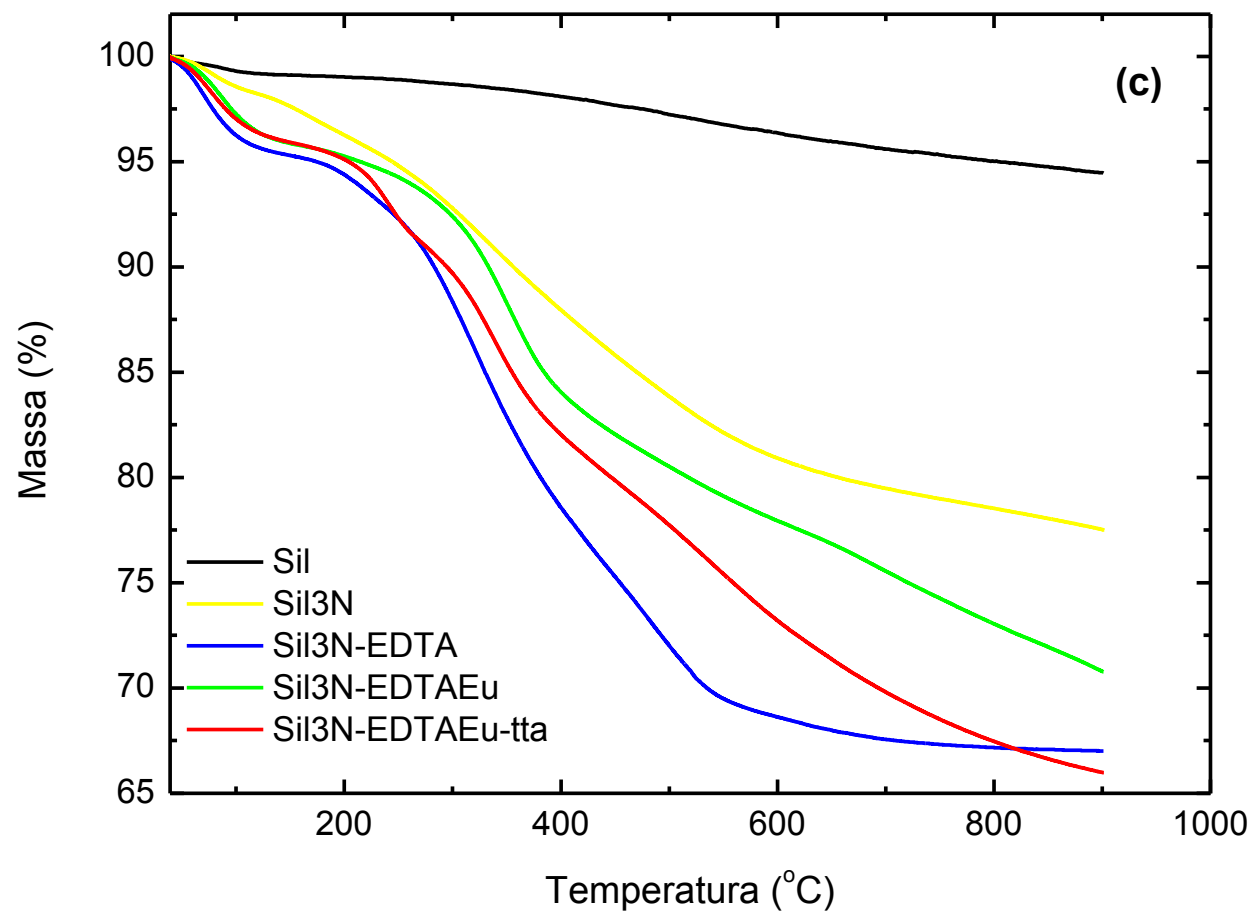


Figura 4.14 - Curva termogravimétrica (TG) das matrizes SilXN, SilXN-EDTA, SilXN-EDTAEu e SilXN-EDTAEu-tta em razão de aquecimento a 10 °C/min, onde: (c)X=3



#### 4.2.5 Fotoluminescência dos materiais híbridos com íons $Gd^{3+}$

Os espectros de luminescência das matrizes híbridas contendo íons  $Gd^{3+}$  registrados à temperatura do nitrogênio líquido sob excitação na transição singlete-singlete ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) mostram bandas largas no intervalo espectral 400-750 nm, que são atribuídas a fosforescência intraligante  $T \rightarrow S_0$  dos ligantes  $\beta$ -dicetonatos. Estas bandas se sobrepõem às bandas largas oriundas da matriz de sílica gel (Figura 4.15, Figura 4.16 e Figura 4.17) para SilXN-EDTAGd-dic e SilXN-EDTAGd- $H_2O$ . Estas últimas são mais bem investigada a partir dos espectros de luminescência dos materiais híbridos sem os ligantes que contribuíram para o efeito antena (SilXN-EDTAGd- $H_2O$ ). Quando os ligantes  $\beta$ -dicetonatos apresentam fracas intensidades de fosforescência, como nos sistemas contendo acac e bzac, essas bandas dominam os espectros de emissão. A natureza destas bandas foi atribuída a diferentes efeitos, tais como, centros de defeito na sílica gel [182], o processo de transferência de carga entre o silício e oxigênio [183], entre outros [184–186]. De um modo geral, as bandas largas de fosforescência exibem um deslocamento para o vermelho do ligante acac para o tta, refletindo a diminuição na energia do estado tripleto dos ligantes dicetonatos. Este resultado é semelhante ao observado para os complexos isolados cujas energias desses estados excitados encontram-se em aproximadamente [187]: acac,  $26000\text{ cm}^{-1}$ ; bzac  $21460\text{ cm}^{-1}$ ; dbm,  $20660\text{ cm}^{-1}$ ; tta,  $20300\text{ cm}^{-1}$ .

Todos os materiais híbridos preparados apresentam alta intensidade de luminescência quando excitado com radiação na faixa espectral 280-370 nm. No entanto, o brilho da luminescente depende da combinação do ligante  $\beta$ -dicetonato utilizado como *antena* e do tipo de íon  $Ln^{3+}$  (em que  $Ln^{3+}$ :  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ ) coordenado ao ligante EDTA sobre as superfícies da sílica gel. Para o íon  $Eu^{3+}$ , os materiais mais luminescentes são aqueles contendo ligantes tta e dbm como sensibilizadores de luminescência, enquanto que para os sistemas com o íon  $Tb^{3+}$  os mais luminescentes foram encontrados quando os ligantes bzac e acac foram empregados.

Figura 4.15 - Espectros de emissão dos materiais híbridos Sil1N-EDTAGd-H<sub>2</sub>O e Sil1N-EDTAGd-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob excitações monitoradas nas regiões da matriz de sílica e do ligante antena, respectivamente

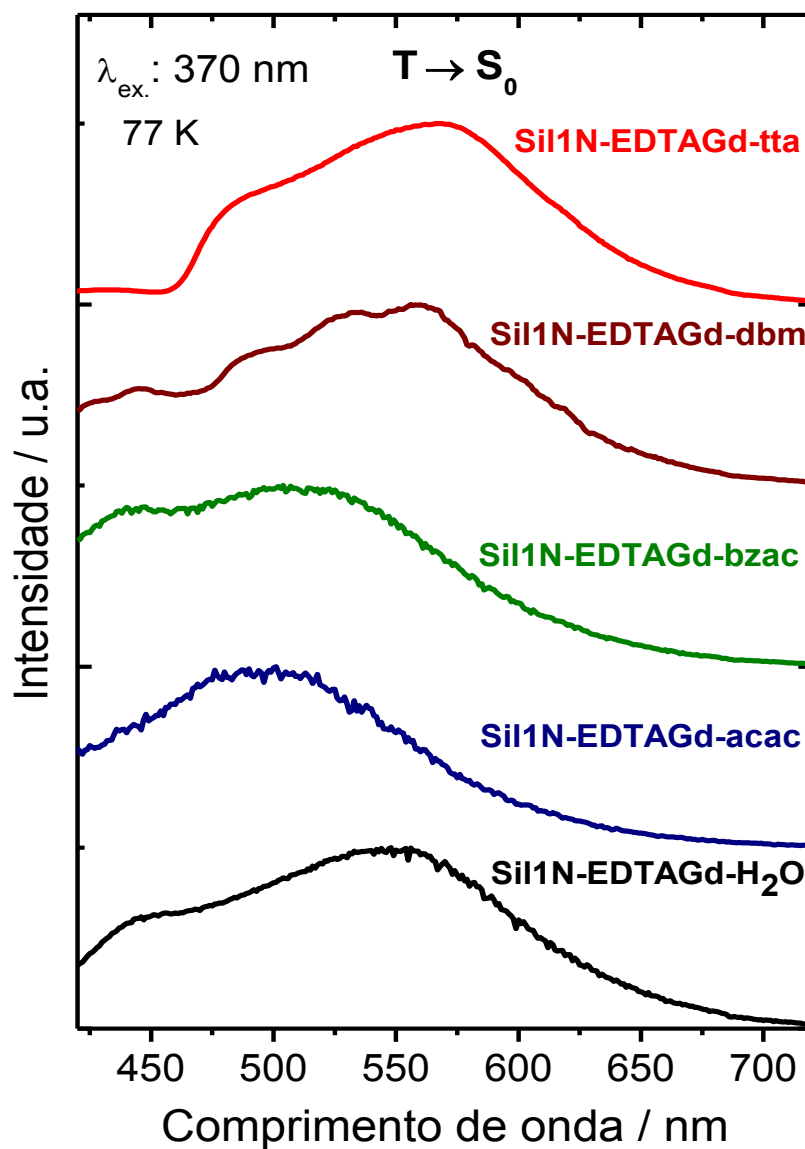


Figura 4.16 - Espectros de emissão dos materiais híbridos Sil2N-EDTAGd-H<sub>2</sub>O e Sil2N-EDTAGd-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob excitações monitoradas nas regiões da matriz de sílica e do ligante antena, respectivamente

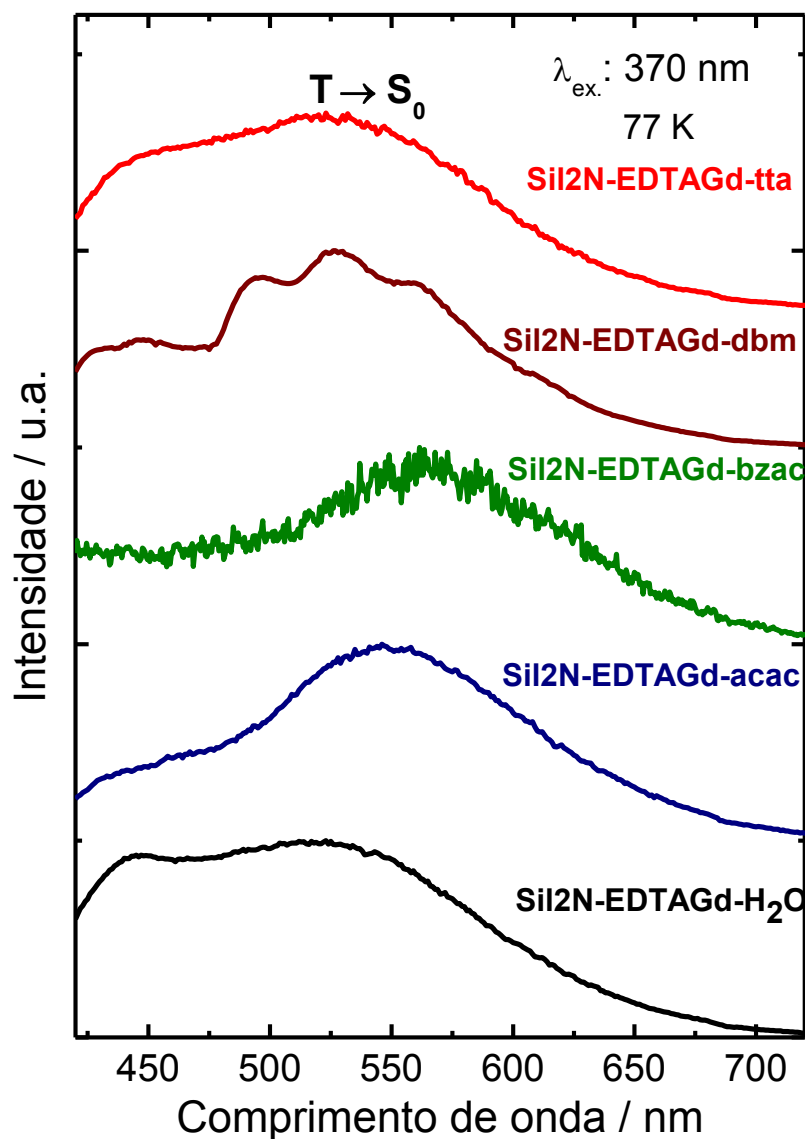
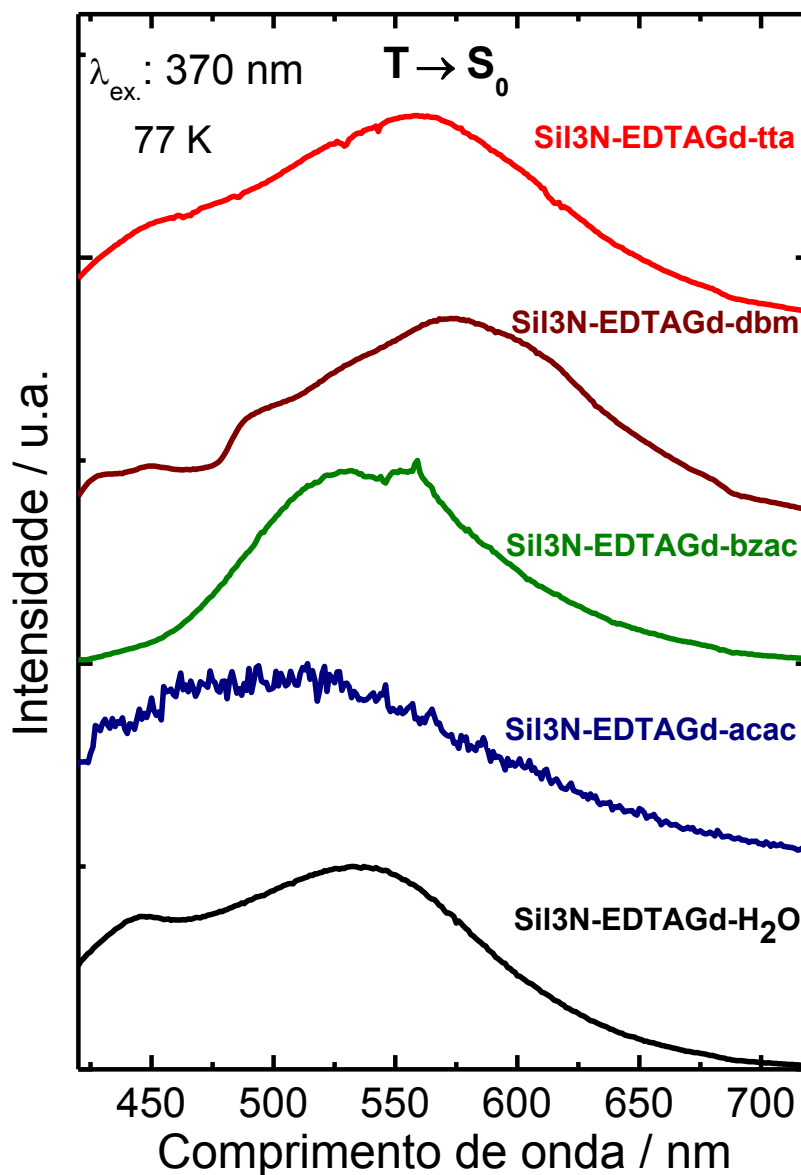


Figura 4.17 - Espectros de emissão dos materiais híbridos Sil3N-EDTAGd-H<sub>2</sub>O e Sil3N-EDTAGd-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob excitações monitoradas nas regiões da matriz de sílica e do ligante antenna, respectivamente



#### 4.2.6 Fotoluminescência das matrizes adsorvidas com íons $\text{Eu}^{3+}$

O efeito de sensibilização da luminescência por ligantes  $\beta$ -dicetonato é melhor investigado através dos espectros de excitação sob emissões monitoradas nas transições intraconfiguracionais-4f. [Figura 4.18](#) mostra os espectros de excitação para o híbrido Sil1N-EDTAEu-H<sub>2</sub>O e os materiais Sil1N-EDTAEu-dic, por meio do monitoramento da transição hipersensível  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  em torno de 613 nm. As [Figura 4.19](#) e [Figura 4.20](#) exibem os espectros de excitação para materiais híbridos Sil2N-EDTAEu-L e Sil3N-EDTAEu-L. Os espectros de excitação para os materiais híbridos sem os ligantes antenas( $\beta$ -dicetontos) SilXN-EDTAEu-H<sub>2</sub>O apresentam uma banda larga 250-450 nm. É importante ressaltar que a sílica gel modificada organicamente também apresentam baixa intensidade de emissão no espectro na região de 400-630 nm. Consequentemente, tanto a luminescência dos íons lantanídeos como a da matriz de sílica são monitoradas neste intervalo. Estes dados sugerem que a banda larga no espectro de excitação pode ser atribuída à absorção do material hospedeiro, o que resulta em uma luminescência centrada na matriz modificada. A natureza desta luminescência foi atribuída a diferentes efeitos [\[182–186\]](#). Além disso, os espectros de excitação de SilXN-EDTA-Eu-H<sub>2</sub>O também exibem bandas finas devido às transições intraconfiguracionais-4f<sup>6</sup> centradas no íon  $\text{Eu}^{3+}$ :  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  (394 nm),  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$  (~448 nm),  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$  (~ 464 nm),  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$  (~525 nm), e  $^5\text{D}_0$  (~579 nm),  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$  (365 nm) e  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$  (385 nm).



Figura 4.18 - Espectros de excitação para os materiais híbridos Sil1N-EDTAEu-H<sub>2</sub>O e Sil1N-EDTAEu-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob emissão monitorada na  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , transição hipersensível do Eu<sup>3+</sup>

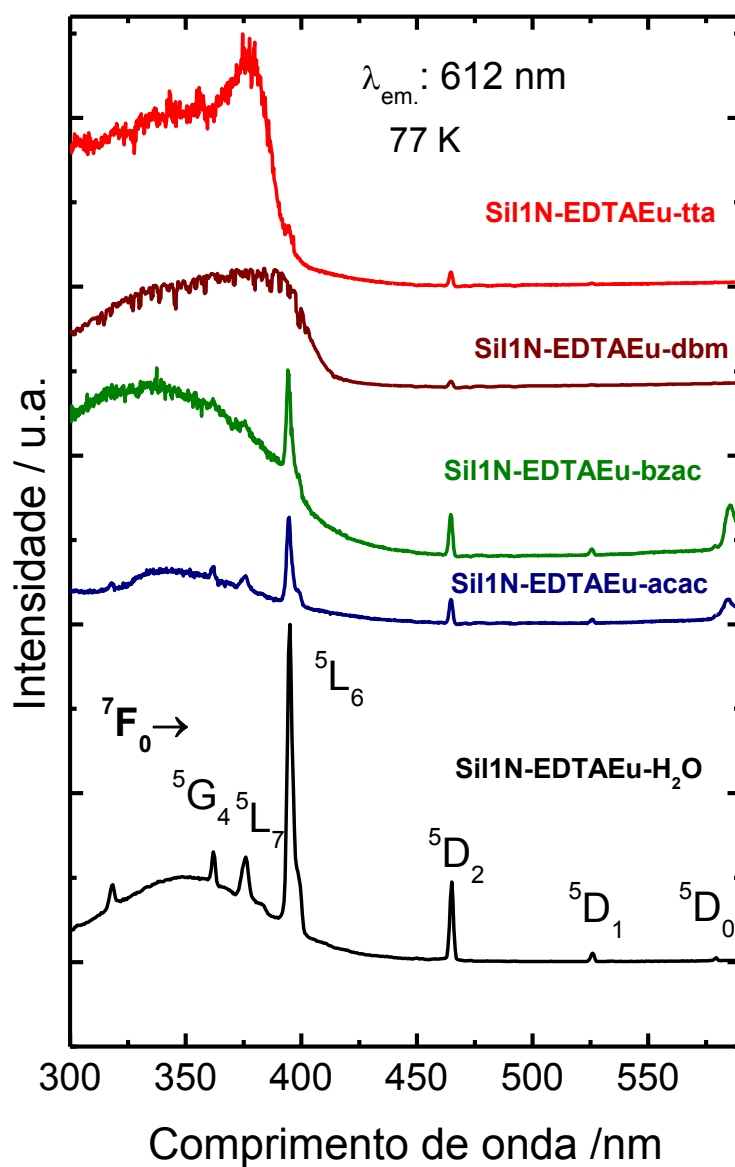


Figura 4.19 - Espectros de excitação para os materiais híbridos Sil2N-EDTAEu-H<sub>2</sub>O e Sil2N-EDTAEu-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac ), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob emissão monitorada na  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , transição hipersensível do Eu<sup>3+</sup>

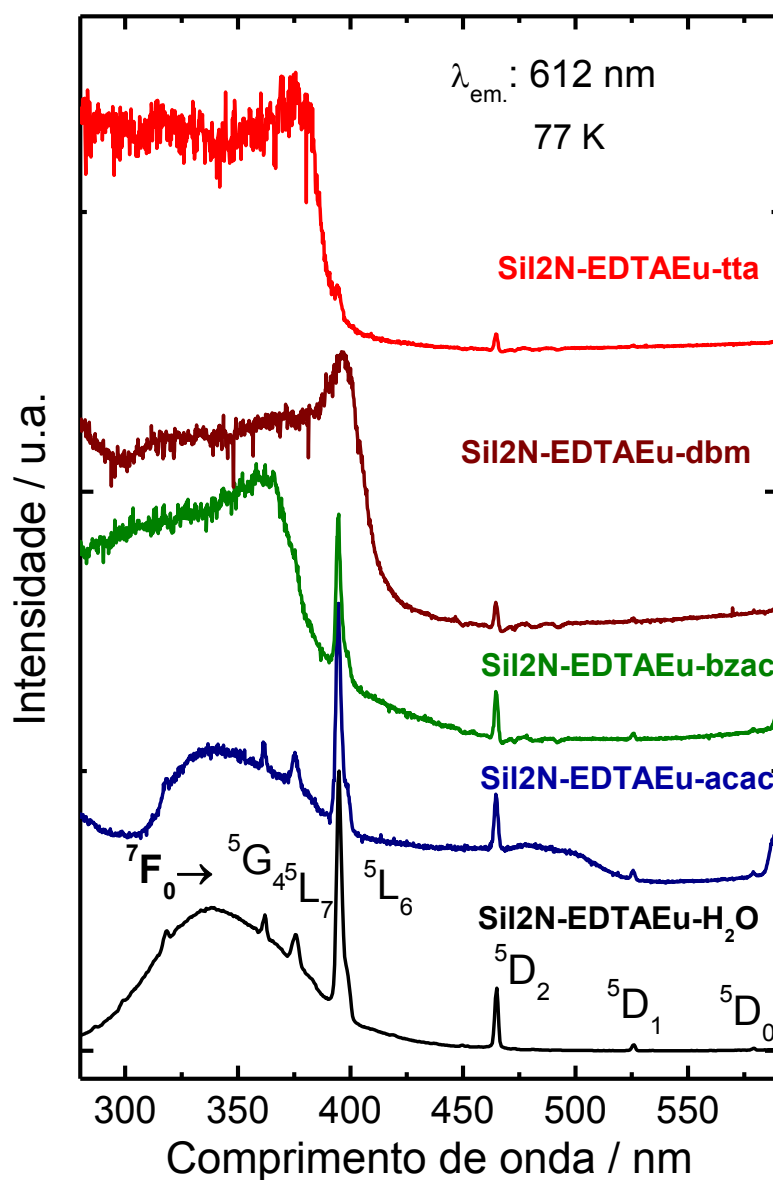
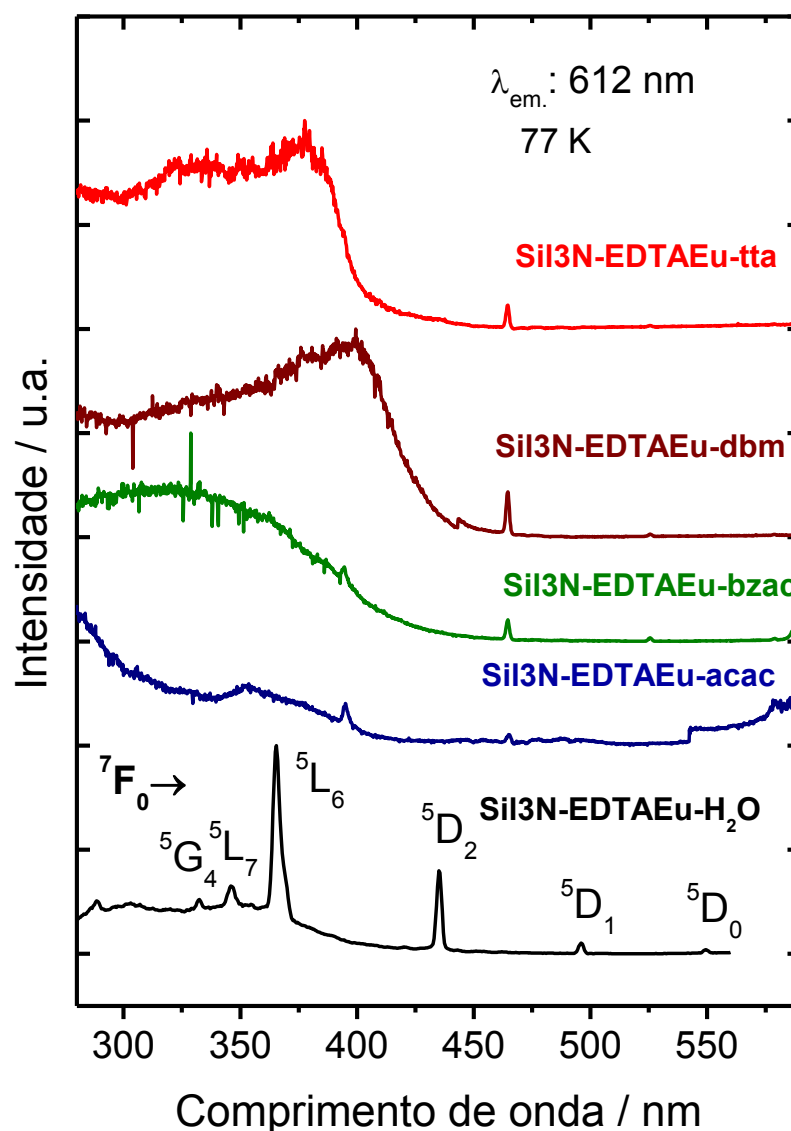


Figura 4.20 - Espectros de excitação para os materiais híbridos Sil3N-EDTAEu-H<sub>2</sub>O e Sil3N-EDTAEu-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob emissão monitorada na  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , transição hipersensível do Eu<sup>3+</sup>



Nos espectros de excitação para materiais SilXN-EDTAEu-dic, uma banda larga forte que sobrepõe-se ao da matriz hospedeira é exibido na faixa espectral de 300-400 nm. Esta banda pode ser atribuída à transição  $S_0 \rightarrow S_1$  dos ligantes dicetonato coordenados aos íons lantanídeos, indicando que estas atuam como sensibilizadoras de luminescência para íon Eu<sup>3+</sup> nestes materiais híbridos. Da mesma forma que os espectros de excitação para materiais híbridos SilXN-EDTAEu-H<sub>2</sub>O, também são observadas bandas estreitas devido às transições

intraconfiguracionais centradas no íon  $\text{Eu}^{3+}$ , mas as bandas atribuídas as transições  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$  (365 nm) e  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$  (385 nm) são observados somente nos espectros de excitação dos sistemas funcionalizados contendo acac.

Vale salientar que nestes materiais o perfil espectral e a intensidade relativa das transições intraconfiguracionais depende da natureza dos ligantes antena. Nos espectros de excitação para materiais híbridos contendo ligantes acac e bzac como sensibilizadores de luminescência, a banda larga intraligante,  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$  é menos intenso do que aquele para a transição  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ . Por outro lado, quando as moléculas de água coordenadas na primeira esfera de coordenação são substituídas por tta e dbm, a transição do ligante central é mais proeminente, evidenciando que a transferência de energia ligante-metal intramolecular é mais eficiente do que nos sistemas similares contendo ligantes acac e bzac. Por determinação do espectro de fosforescência dos materiais, Gd-híbridos, os ligantes tta e dbm apresentam seus estados tripleto excitados em uma posição apropriada para transferir a energia de forma eficiente para os níveis excitados  ${}^5\text{D}_1$  e  ${}^5\text{D}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  [13].

A Figura 4.21 apresenta os espectros de emissão dos materiais híbridos SilN-EDTAEu-L registrados à temperatura do nitrogênio líquido (77K). Os espectros para os materiais Sil2N-EDTAEu-L e Sil3N-EDTAEu-L são aqueles apresentados nas Figura 4.22 e Figura 4.23. Estes exibem principalmente bandas devido às transições intraconfiguracionais  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ) em que a banda atribuída à transição hipersensível  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  é a mais intensa no espectro. Com base na regra de seleção por simetria, estes resultados indicam que os ambientes químicos ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nos complexos sobre as superfícies da sílica gel pertencem a um dos grupos pontuais  $\text{C}_n$ ,  $\text{C}_{nv}$  ou  $\text{C}_s$ .

Outra característica importante apresentados nos espectros de emissão é a ausência da banda larga intensa proveniente de transição intraligante  $\text{T} \rightarrow \text{S}_0$ , indicando sensibilização eficiente da luminescente do  $\text{Eu}^{3+}$  pelos ligantes dicetonato, em particular para os sistemas contendo os ligantes contendo tta dbm, como sugerido a partir dos dados de excitação. A banda larga na região espectral 420-570 nm é observada para todos os espectros de emissão, mesmo para os materiais híbridos sem ligantes antenas  $\beta$ -dicetonatos, a qual pode ser associada à superfície da sílica gel organicamente funcionalizada. Além disso, a intensidade relativa da banda apresenta uma boa correlação com o grau de funcionalização na superfície

da sílica gel, o que sugere que os tipos de agentes sililantes podem desempenhar um papel importante sobre as propriedades ópticas dos materiais híbridos de lantanídeos.

Para complexos com íon  $\text{Eu}^{3+}$ , um grande número de parâmetros espectroscópicos pode ser determinado a partir dos dados ópticos, que fornecem informações quantitativas sobre as probabilidades de intensidade das transições intraconfiguracionais –  $4f^6$ , natureza do ambiente químico e eficiência de luminescência. Neste sentido, as propriedades dos materiais fotoluminescentes híbridos baseadas em sílica gel, SilXN-EDTAEu-dic, foram quantificadas a partir dos valores experimentais das taxas radiativas ( $A_{\text{rad}}$ ) e não radiativas ( $A_{\text{nrad}}$ ) probabilidades de transição, parâmetros Judd-Ofelt  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2$  e  $4$ ) e a eficiência quântica de luminescência ( $\eta$ ), conforme descrito na seção 2.1.1. Neste caso, utilizou-se o valor do índice de refração como sendo igual a 1,5. É importante mencionar que os valores da taxa de radiativo  $A_{06}$  e  $\Omega_6$  parâmetro para materiais híbridos não foram determinados devido à baixa intensidade da banda atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ .

Figura 4.21 - Espectros de emissão para os materiais híbridos Sil1N-EDTAEu-H<sub>2</sub>O e Sil1N-EDTAEu-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob excitação monitoradas nas transições de íons lantanídeos e  $S_0 \rightarrow S_1$  ligante, respectivamente

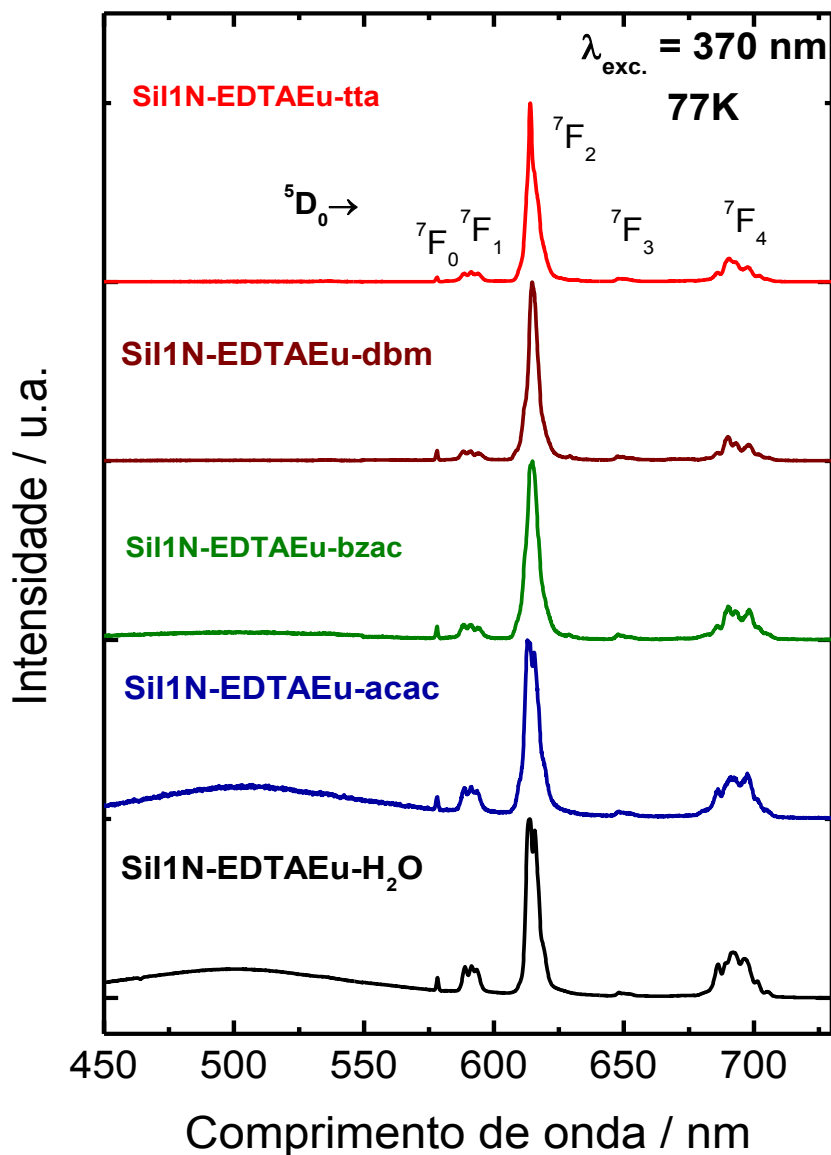


Figura 4.22 - Espectros de emissão para os materiais híbridos Sil2N-EDTAEu-H<sub>2</sub>O e Sil2N-EDTAEu-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob excitação monitoradas nas transições de íons lantanídeos e  $S_0 \rightarrow S_1$  ligante, respectivamente

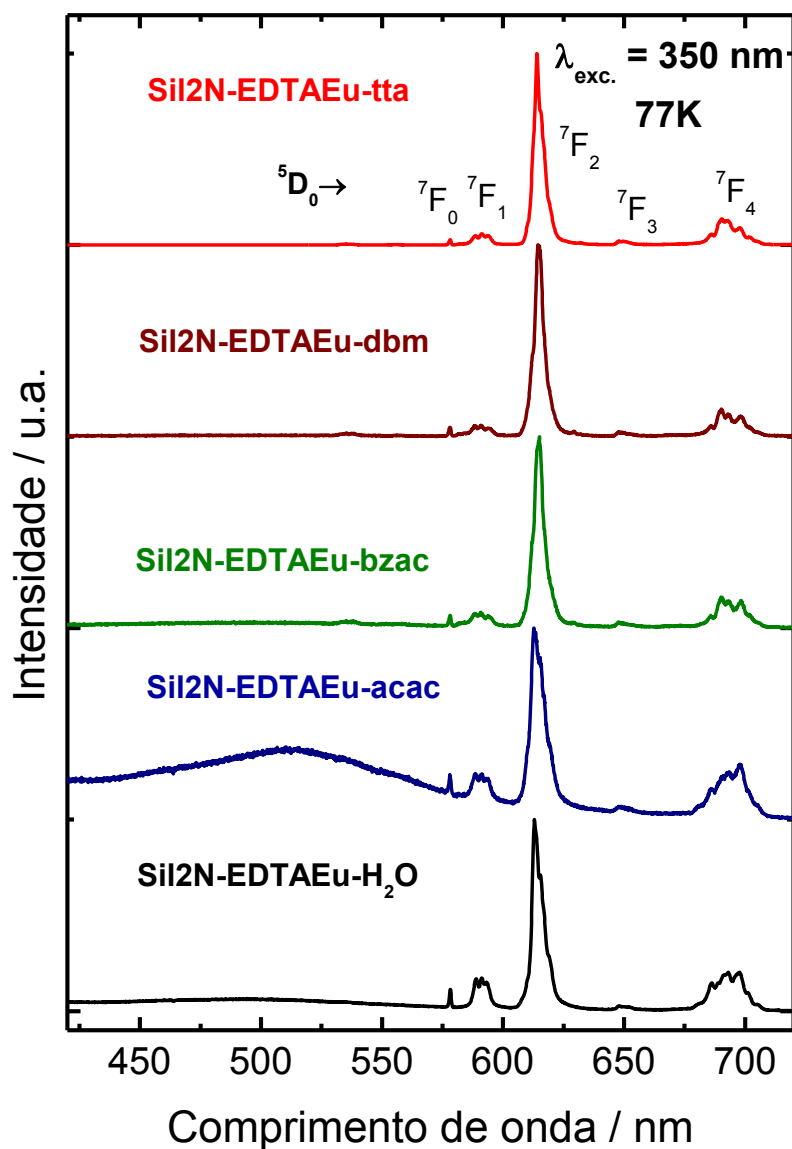
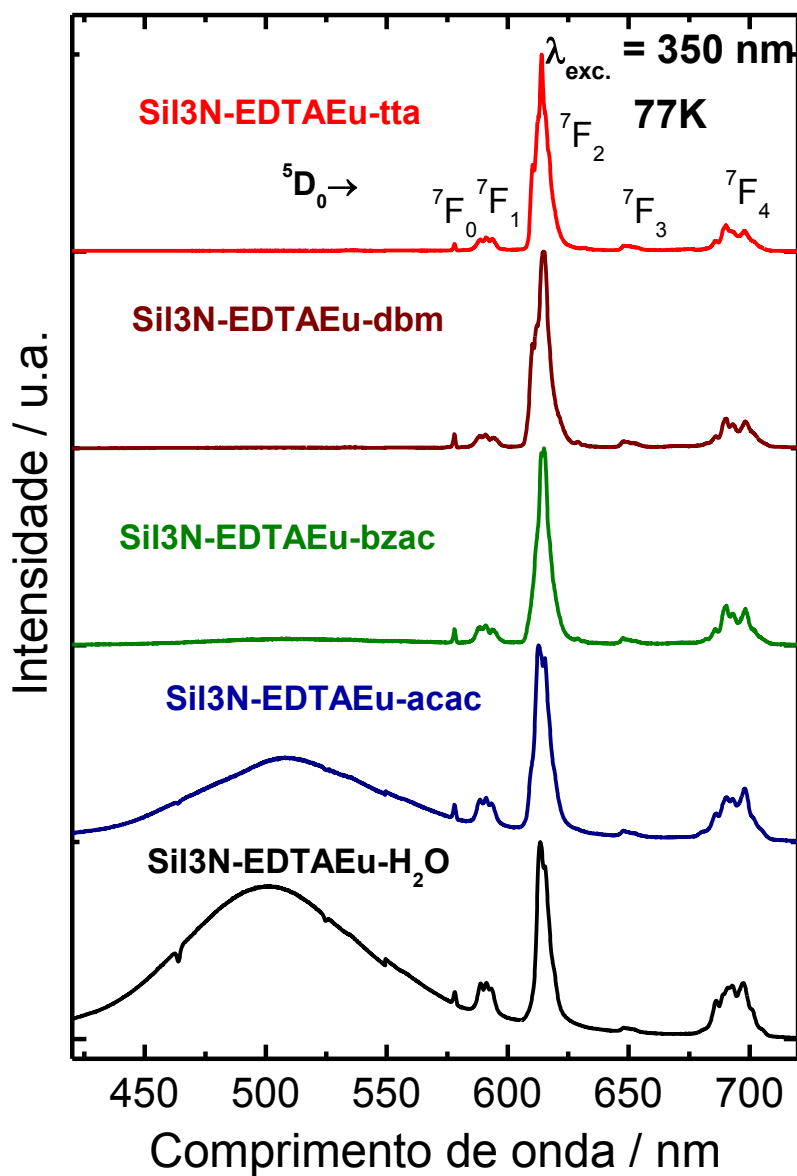


Figura 4.23 - Espectros de emissão para os materiais híbridos Sil3N-EDTAEu-H<sub>2</sub>O e Sil3N-EDTAEu-dic (dic = tta, dbm, bzac e acac), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob excitação monitoradas nas transições de íons lantanídeos e  $S_0 \rightarrow S_1$  ligante, respectivamente



As curvas de decaimento de intensidade de luminescência para todos os sistemas híbridos contendo íon  $\text{Eu}^{3+}$  foram registrados por monitorização da intensidade da hipersensibilidade  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  transição (em cerca de 612 nm), sob excitação na banda associada à transição intraligante  $S_0 \rightarrow S_1$ . Estas curvas de decaimento de luminescência foram bem



ajustados para funções exponencial de segunda ordem, produzindo os valores dos termos pré-exponenciais ( $A_1$  e  $A_2$ ) que são atribuídos às componentes  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , respectivamente. A partir desses dados, as taxas de decaimento totais ( $A_{total}$ ) foram determinadas pelo inverso do tempo de vida médio do nível  $^5D_0$ ,  $A_{total} = 1/\tau_{av} = (A_1\tau_1 + A_2\tau_2)/(A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)$ .

Os valores experimentais de taxas de  $A_{rad}$  e  $A_{total}$ ,  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2$  e  $4$  eficiência parâmetros e luminescência quantum ( $\eta = A_{rad}/A_{total}$ ) são apresentados na (Tabela 4.7). De um modo geral, os valores de  $A_{rad}$  apresentam um comportamento quase insensível à natureza do agente sililante, mas altamente dependente do ligante dicetonato, que atua como antena. Os valores das taxas de  $A_{rad}$  nos materiais híbridos apresentam a seguinte tendência: SilXN-EDTAEu-tta  $\sim$  SilXN-EDTAEu-dbm  $>$  SilXN-EDTAEu-bzac  $>$  SilXN-EDTAEu-acac  $>$  SilXN-EDTAEu-(H<sub>2</sub>O). Estes dados refletem a maior natureza hipersensível da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  para os sistemas contendo os ligantes dbm e tta como antenas.

Em contraste com o valor de  $A_{rad}$ , os valores de  $A_{nrad}$  são muito sensíveis à natureza da superfície da sílica gel, quando o aumento do comprimento da cadeia orgânica torna-se maior da superfície Sil2N para Sil3N. Estes resultados podem ser explicados pela adsorção de alguns íons  $Eu^{3+}$  através de grupos amino não - funcionalizado com EDTA, que coordenam com o íon metálico produzindo complexos estáveis sobre as superfícies de materiais. Os íons lantanídeos coordenados desta forma na matriz, não podem ser totalmente removidas dos materiais com os procedimentos de lavagem, deste modo eles apresentam moléculas de solvente ou água em sua primeira esfera de coordenação que contribuem para a maior supressão de luminescência.

Os valores mais elevados de  $A_{nrad}$  para os sistemas SilXN-EDTAEu-(H<sub>2</sub>O), em comparação com aqueles que contêm ligantes antena, indicam que o acoplamento multiphonon através de modos de vibração de alta energia, tais como,  $\nu_s(OH)$  e  $\nu_{ass}(OH)$  das moléculas de água coordenadas com íons  $Eu^{3+}$ , é a principal via operativa que despovoar o centro emissor  $^5D_0$ . A evidência deste mecanismo é dada pela diminuição significativa nos valores de  $A_{nrad}$  quando as moléculas de água foram substituídas por ligantes  $\beta$ -dicetonatos. Embora os valores das taxas não-radiativas diminuam significativamente com a adição de  $\beta$ -dicetonato na primeira esfera de coordenação do íon metálico central, os seus valores são ainda consideravelmente mais elevada em comparação com compostos isolados. Este

resultado pode ser associado com a supressão multiphonon através modos de vibração de alta energia  $\nu(\text{NH})$  do ligante EDTA que estão coordenados ao íon metálico.

De acordo com os dados apresentados na [Tabela 4.7](#), os valores de eficiência quântica de luminescência ( $\eta$ ) aumentam a partir de aproximadamente 28% para valores acima de 40% quando as moléculas de água são substituídas por ligantes quelantes  $\beta$ -dicetonatos. Os valores mais elevados são encontrados para SilXN-EDTAEu-tta e materiais híbridos SilXN-EDTAEu-dbm que apresentam os maiores valores de  $A_{\text{rad}}$ . No entanto, os valores de eficiência quântica de luminescência são limitados pela presença de grupos NH do EDTA na primeira esfera de coordenação, que também desempenham um papel importante na supressão da luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$ .

Os valores dos parâmetros de intensidade  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  obtidos para os materiais híbridos SilXN-EDTA-Eu-( $\text{H}_2\text{O}$ ) encontram-se próximos aos valores geralmente encontrados obtidos para complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  com ligantes carboxilato [\[111,188\]](#). Como pode ser observado, a adição dos ligantes dicetonatos na primeira esfera de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$  promove um aumento significativo nos valores de  $\Omega_2$  para os sistemas contendo tta e dbm. Esse resultado sugere que os ligantes  $\beta$ -dicetonatos desempenham um papel importante nas propriedades do ambiente químico do centro metálico nestes materiais híbridos, tais como, mudanças angulares e de polarizabilidade. Por outro lado, os valores de  $\Omega_4$  aumentam com poucas alterações, indicando que as propriedades do ambiente químico associadas à este parâmetro são quase insensíveis a coordenação dos  $\beta$ -dicetonatos. Na [Tabela 4.7](#) pode também ser observado que os agentes sililantes desempenham um papel menos importante no ambiente químico do centro metálico.

Tabela 4.7 - Parâmetros experimentais de intensidade e tempo de vida médio ( $\tau_{av}$ ) dos materiais híbridos SilXN-EDTAEu-L (em que X = 1 , 2 e 3 e , L = tta , dbm , bzac , acac e H<sub>2</sub>O)

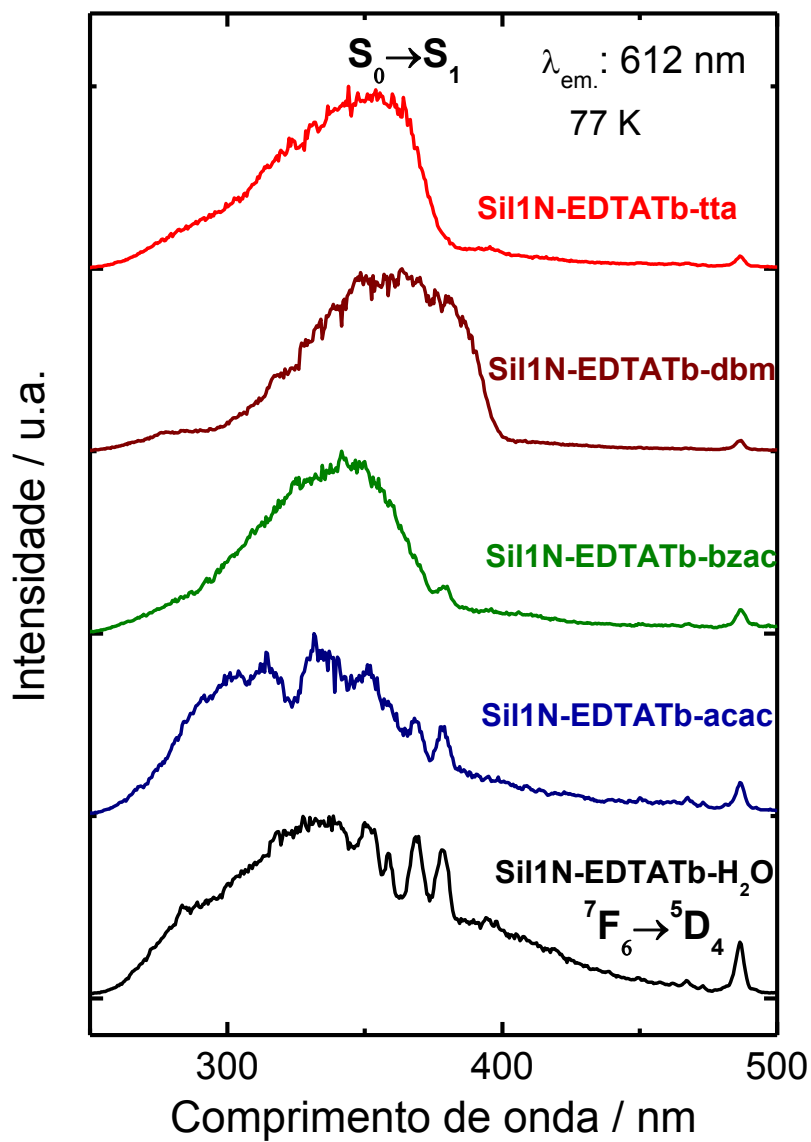
Ligante(L)	$A_{rad}(s^{-1})$	$A_{nrad}(s^{-1})$	$\tau_{av}(x10^{-3} s^{-1})$	$A_{total}(s^{-1})$	$\Omega_2^*$	$\Omega_4^*$	$\eta(\%)$
<b>Sil1N-EDTAEu-L</b>							
Tta	878	694	$0,6362 \pm (0,074)$	1572	21,61	11,72	55,8
Dbm	975	896	$0,5345 \pm (0,056)$	1871	25,24	11,99	52,1
Bzac	787	918	$0,5865 \pm (0,054)$	1705	19,39	10,18	46,2
Acac	670	800	$0,6804 \pm (0,088)$	1470	14,59	11,97	45,6
H <sub>2</sub> O	469	887	$0,7425 \pm (0,093)$	1347	8,18	10,83	34,1
<b>Sil2N-EDTAEu-L</b>							
Tta	897	679	$0,6345 \pm (0,111)$	1576	22,08	11,08	59,9
Dbm	1038	946	$0,5040 \pm (0,059)$	1984	27,11	11,52	52,3
Bzac	856	688	$0,6480 \pm (0,094)$	1543	21,08	11,39	55,4
Acac	660	890	$0,6449 \pm (0,056)$	1551	14,39	11,80	42,6
H <sub>2</sub> O	433	1091	$0,6559 \pm (0,055)$	1525	8,27	8,87	28,4
<b>Sil3N-EDTAEu-L</b>							
Tta	918	925	$0,5424 \pm (0,089)$	1844	24,01	9,55	49,8
Dbm	938	1229	$0,4614 \pm (0,036)$	2168	23,74	11,50	43,3
Bzac	724	1256	$0,5052 \pm (0,031)$	1979	17,02	10,67	36,6
Acac	629	1125	$0,5703 \pm (0,082)$	1754	13,93	10,55	35,8
H <sub>2</sub> O	435	1158	$0,6276 \pm (0,061)$	1593	8,05	9,45	27,3

\* $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  ( $x 10^{-20} cm^2$ )

#### 4.2.7 Fotoluminescência das matrizes adsorvidas com íons $\text{Tb}^{3+}$

As propriedades luminescentes dos materiais híbridos  $\text{Si}1\text{XN-EDTATb-L}$  foram apenas qualitativamente investigadas com base nos dados obtidos a partir dos espectros de excitação e emissão registrados pelo nas temperaturas ambiente e do nitrogênio líquido. Considerando-se que não houve diferença espectral significativa entre os dados registrados a estas temperaturas, aqui são apresentados apenas os espectros obtidos em baixa temperatura devido à sua melhor resolução espectral. Na [Figura 4.24](#) são apresentados os espectros de excitação para a materiais  $\text{Si}1\text{N-EDTATb-L}$  registrados entre 250 e 520 nm, com excitação monitorada na transição  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  (cerca de 545 nm), enquanto que as [Figura 4.25](#) e [Figura 4.26](#), mostram o espectro de excitação para o  $\text{Si}12\text{N-EDTATb-L}$  e materiais  $\text{Si}13\text{N-EDTATb-L}$ . Quando L é a molécula de água ( $\text{Si}1\text{XN-EDTATb-(H}_2\text{O)}_x$ ), estes exibem uma banda larga que se sobrepõem aquelas atribuídas às transições intraconfiguracionais- $4f^8$   $^7\text{F}_6 \rightarrow ^{2\text{S}+1}\text{L}_J$  :  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_6$  (339 nm),  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_9$  (350 nm),  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$  (369 nm),  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$  (376 nm),  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3$  (380 nm) e  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$  (488 nm).

Figura 4.24 - Espectros de excitação dos materiais híbridos Sil1N-EDTATb-H<sub>2</sub>O e Sil1N-EDTATb-dic ( dic = tta, dbm , bzac e acac ), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob emissão monitorada no  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  transição do Tb<sup>3+</sup>



Considerando que os materiais funcionalizados também exibem luminescência em aproximadamente 545 nm, como pode ser observado nos dados de emissão seguintes, a banda larga nesses espectros pode ser atribuída à excitação com subsequente emissão da matriz. Tal como esperado para um sistema que não apresenta ligante antena, as intensidades das transições  ${}^7F_6 \rightarrow {}^{2S+1}L_J$  são tão intensas como as bandas centradas na matriz hospedeira. Por outro lado, os espectros de excitação dos sistemas que contêm ligantes  $\beta$ -dicetonato exibiram bandas largas, devido à excitação indireta do íon  $Tb^{3+}$  através do efeito antena.

Para materiais híbridos SilXN-EDTATb-acac a banda mais intensa é aquela localizada em torno de 320 nm, enquanto que para os sistemas com os outros ligantes *antenas* a banda mais intensa encontra-se em aproximadamente 350 nm. Este resultado está de acordo com o maior valor de energia do estado de singleto animado ( $S_1$ ) para acac em comparação com os outros ligantes. Embora as energias do estado tripleto de ambos os ligantes tta e dbm, seja baixas, os dados de excitação indicam que estes ligantes também atuam como eficientes antenas para  $Tb^{3+}$  em materiais híbridos.

Figura 4.25 - Espectros de excitação dos materiais híbridos Sil2N-EDTATb-H<sub>2</sub>O e Sil2N-EDTATb-dic ( dic = tta , dbm , bzac e acac ), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob emissão monitorada no  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  transição do Tb<sup>3+</sup>

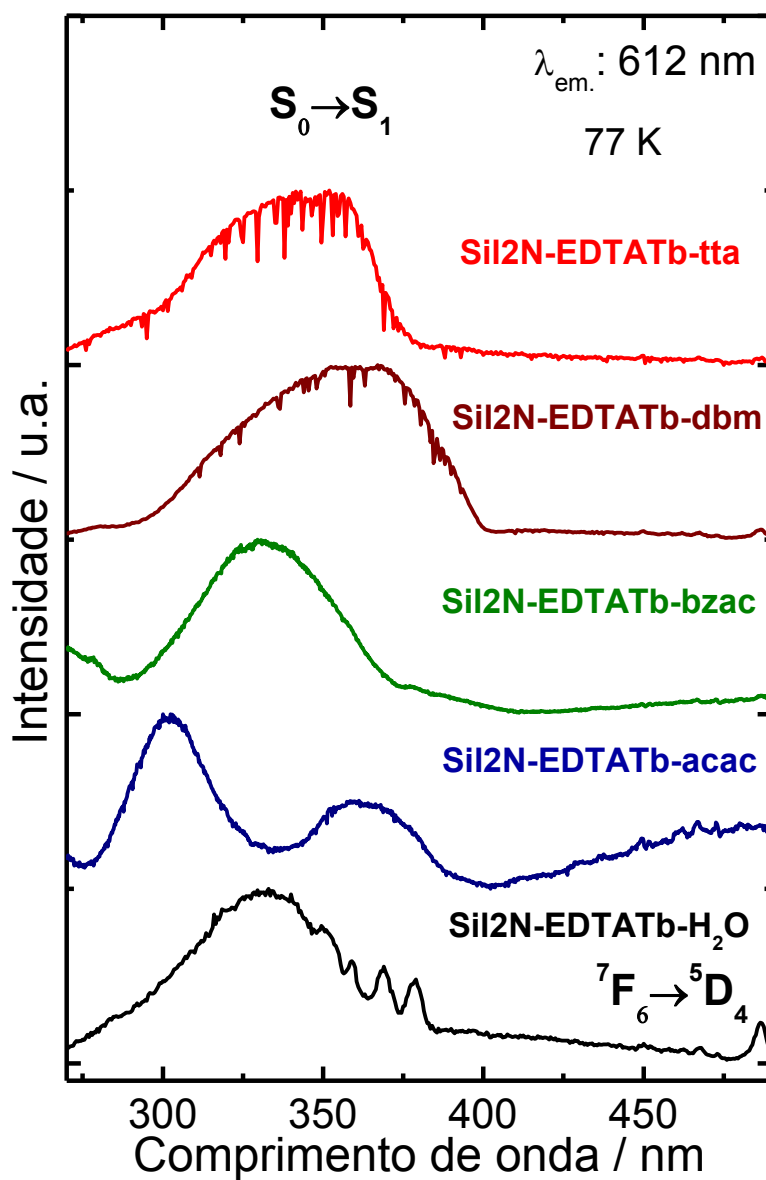
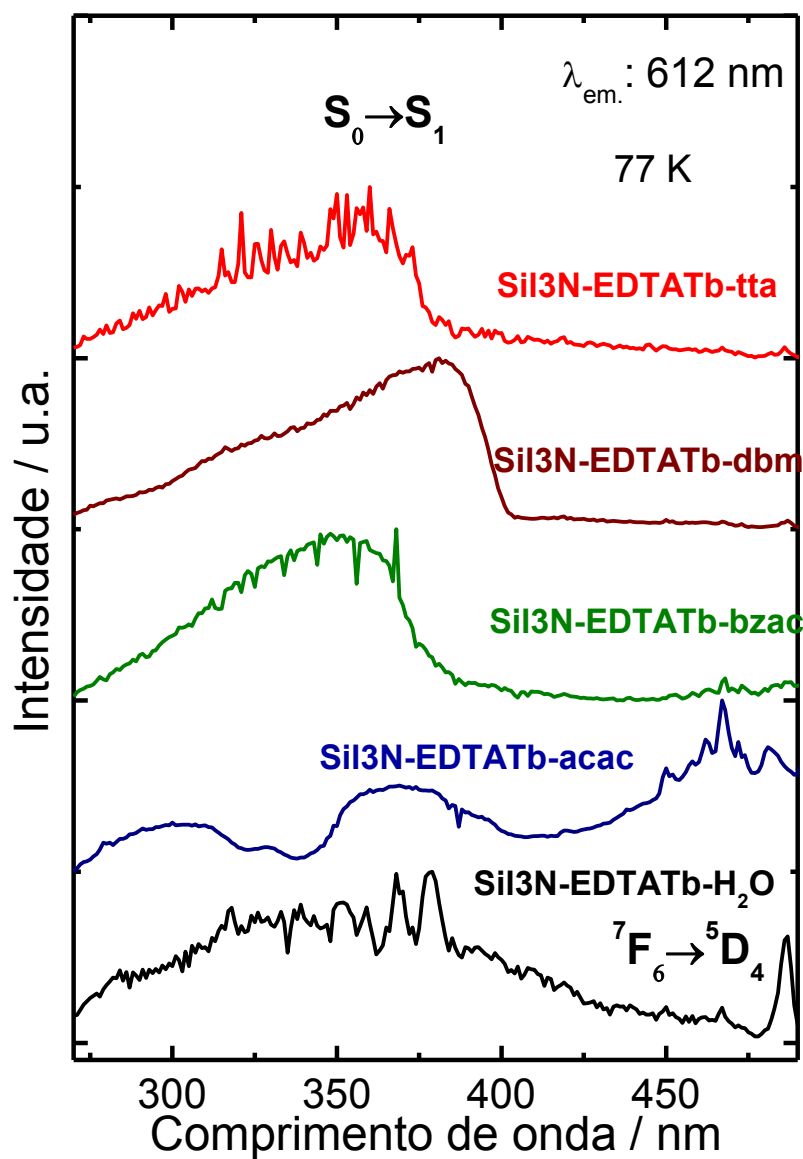


Figura 4.26 - Espectros de excitação dos materiais híbridos Sil3N-EDTATb-H<sub>2</sub>O e Sil3N-EDTATb-dic ( dic = tta , dbm , bzac e acac ), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob emissão monitorada no  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  transição do Tb<sup>3+</sup>





A [Figura 4.27](#) mostra o espectro de emissão de sistemas Sil1N-EDTATb-L registrados na temperatura do nitrogênio líquido sob excitação em torno de 320 nm (L = acac) e 350 nm (L = tta, dbm e bzac). Os espectros para os materiais Sil2N-EDTATb-L e Sil3N-EDTATb-L são apresentados nas [Figura 4.28](#) e [Figura 4.29](#). Os espectros de emissão de materiais híbridos contendo tta, dbm, bzac e acac como ligantes antenas exibem apenas bandas finas e intensas atribuídas as transições do íon  $Tb^{3+}$  intraconfiguracional transições  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0-6$ ). Por outro lado, para materiais SilXN-EDTATb- $H_2O$  os espectros de emissão mostram ambas as bandas largas devido a matriz funcionalizada. Uma vez que ligante acac é considerado um sensibilizador da eficiência de luminescência do íon  $Tb^{3+}$ , a baixa intensidade das transições intraconfiguracionais- $4f^8$  nos sistemas SilXN-EDTATb-acac pode ser atribuída à baixa quantidade de ligante coordenado com o íon lantanídeo.

Figura 4.27 - Espectros de emissão dos materiais híbridos Sil1N-EDTATb-H<sub>2</sub>O e Sil1N-EDTATb-dic (dic = tta , dbm, bzac e acac ), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob excitação monitoradas nas transições de íons lantanídeos e ligante antena, respectivamente

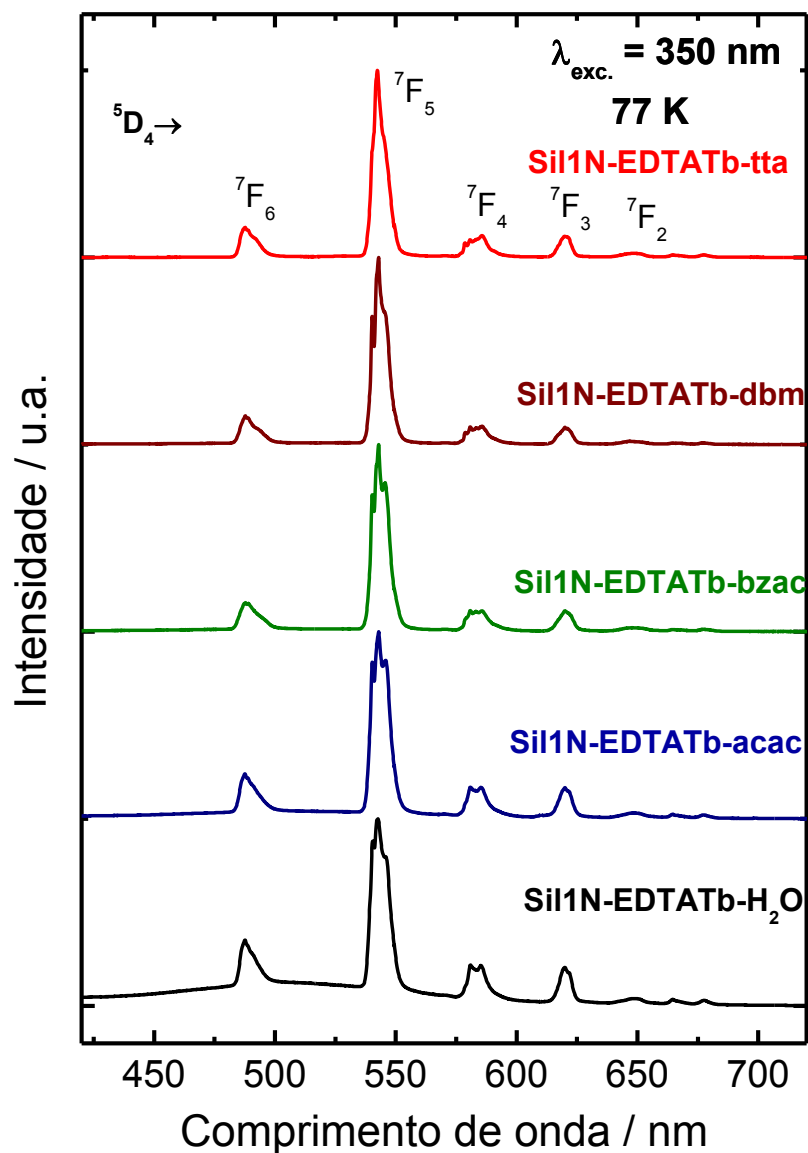


Figura 4.28 - Espectros de emissão para os materiais híbridos Sil2N-EDTATb-H<sub>2</sub>O e Sil2N-EDTATb-dic ( dic = tta , dbm , bzac e acac ), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob excitação monitoradas nas transições de íons lantanídeos e ligante antena, respectivamente

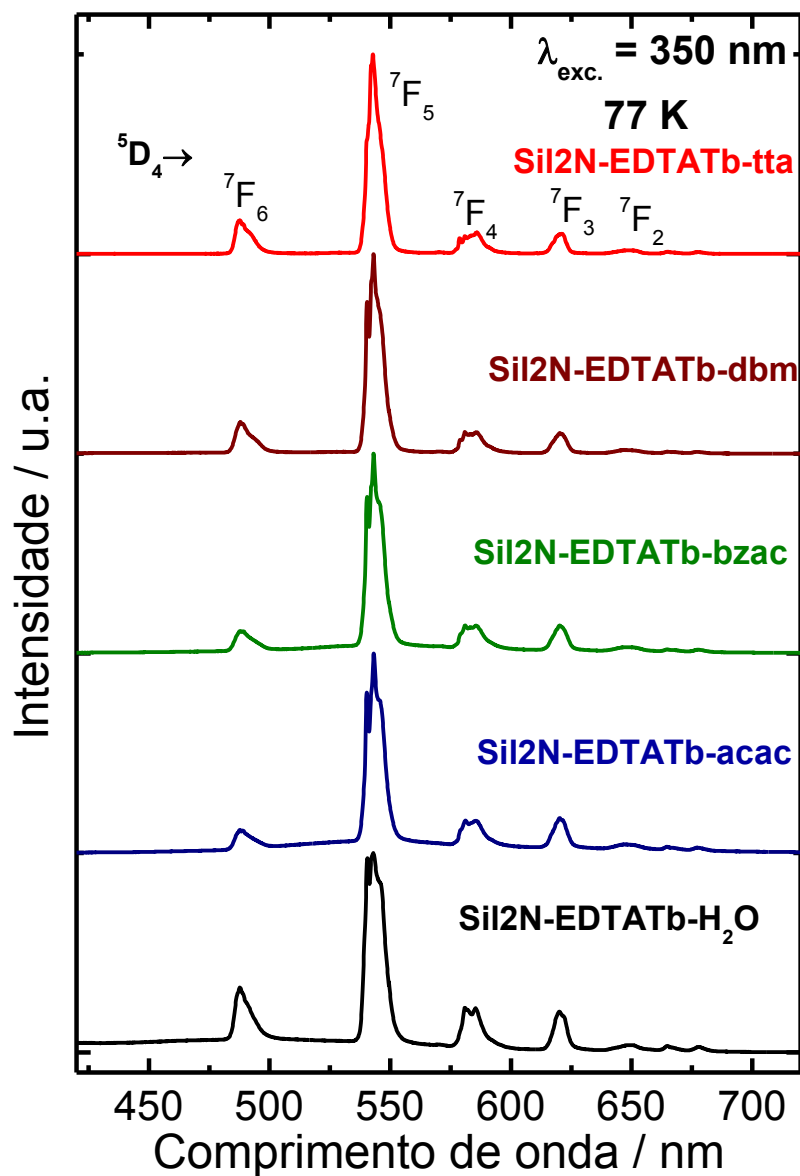
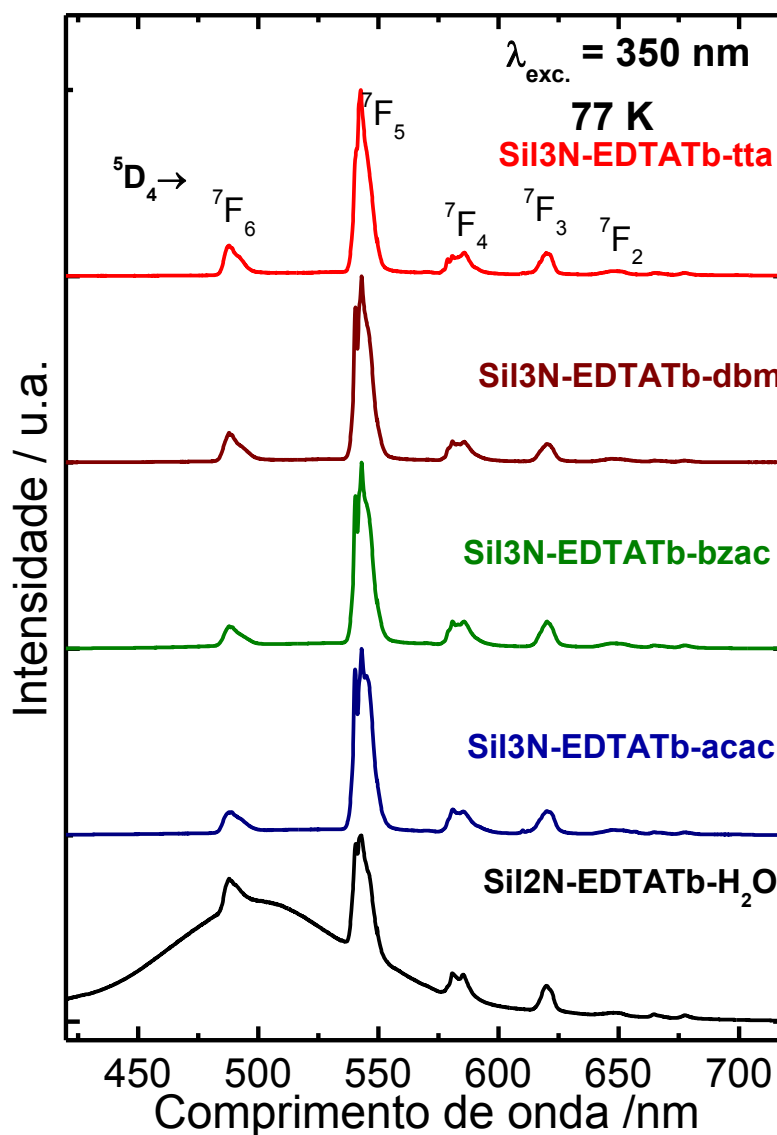


Figura 4.29 - Espectros de emissão para os materiais híbridos Sil3N-EDTATb-H<sub>2</sub>O e Sil3N-EDTATb-dic ( dic = tta , dbm , bzac e acac ), registrado à temperatura do nitrogênio líquido sob excitação monitoradas nas transições de íons lantanídeos e ligante antena, respectivamente



As propriedades de cromaticidade dos materiais híbridos foram investigadas por meio do diagrama de cromaticidade (x, y) as coordenadas CIE (Commission Internationale de L'Eclairage), que foram determinados a partir dos dados de fotoluminescência, como descrito na referência [188]. As Figura 4.30 a Figura 4.32 mostram os diagramas CIE para materiais

híbridos hidratados e com ligantes  $\beta$ -dicetonatos. Os valores numéricos das coordenadas de cores (x, y) são apresentados nas [Tabela 4.8](#) e [Tabela 4.9](#). De um modo geral, as coordenadas de cores são encontradas nas regiões vermelhas e verdes para os materiais híbridos contendo os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , respectivamente.

Interessantemente, a presença de múltiplas espécies de emissão (íons  $\text{Ln}^{3+}$  e matrizes ou ligantes) contribuíram para cores ajustáveis de luminescência que dependem das intensidades relativas entre as bandas estreitas das transições intraconfiguracionais- $4f^N$  centradas nos íons lantanídeos e aqueles devido à gel de sílica matriz ou ligantes. Os materiais híbridos contendo o íon  $\text{Eu}^{3+}$  com os ligantes tta ou dbm exibem cor vermelha monocromática, devido à transferência intramolecular de energia do  $\beta$ -dicetonato ao európio mais eficiente. Por outro lado, para sistemas que apresentam  $\text{H}_2\text{O}$ , bzac e acac foram observados emissão de cor alaranjada.

Tabela 4.8 - Coordenadas CIE do  $\text{Eu}^{3+}$  em complexos ligados covalentemente na superfície da sílica gel funcionalizada com APTS (Sil1N), DAPTS (Sil2N) e TAPTS (Sil3N)

L	Sil1N-EDTA-Eu-L		Sil2N-EDTA-Eu-L		Sil3N-EDTA-Eu-L	
	x	y	x	y	x	y
tta	0,65	0,32	0,66	0,31	0,67	0,31
dbm	0,65	0,31	0,67	0,32	0,65	0,32
bzac	0,58	0,34	0,66	0,32	0,59	0,35
Acac	0,45	0,38	0,49	0,35	0,42	0,36
$\text{H}_2\text{O}$	0,51	0,38	0,53	0,38	0,56	0,36

Tabela 4.9 - Coordenadas CIE do  $Tb^{3+}$  em complexos ligados covalentemente na superfície da sílica gel funcionalizada com APTS (Sil1N), DAPTS (Sil2N) e TAPTS (Sil3N)

L	Sil1N-EDTA-Tb-L		Sil2N-EDTA-Tb-L		Sil3N-EDTA-Tb-L	
	x	Y	x	Y	x	y
tta	0,34	0,55	0,34	0,52	0,39	0,52
dbm	0,30	0,50	0,32	0,50	0,34	0,50
bzac	0,31	0,56	0,40	0,52	0,35	0,55
acac	0,32	0,59	0,37	0,56	0,35	0,59
H <sub>2</sub> O	0,26	0,50	0,30	0,49	0,26	0,48

Como pode ser observado, os materiais híbridos SilXN-EDTAEu-L e SilXN-EDTATb-L apresentam coordenadas de cor semelhantes ao outro compostos relatado na literatura, apresentando valores de x e y nos intervalos de 0,35-0,39 e 0,48-0,59, respectivamente. Para materiais híbridos contendo o íon  $Tb^{3+}$ , as alterações nas cores de luminescência trocando-se dos ligantes são menores que aquelas observadas nos materiais SilXN-EDTAEu-L (L = H<sub>2</sub>O, acac, bzac, dbm e tta). Este resultado é esperado, se considerarmos que a banda mais intensa devido à transição intraconfiguracional  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (~ 545 nm) centrada no íon  $Tb^{3+}$  é menos sensível ao ambiente químico, em comparação com transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (~ 612 nm) pertencem ao íon  $Eu^{3+}$ . Além disso, nos materiais com o íon  $Tb^{3+}$  as transições intraconfiguracionais  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  (~ 486 nm, de cor azul),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  (~ 583 nm, cor laranja) e  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  (~ 620 nm, cor vermelha) também apresentam intensidades de luminescência significativas.

Figura 4.30 - Diagrama de cromaticidade CIE apresenta as coordenadas das cores (x,y) para os materiais híbridos Sil1N-EDTALn-H<sub>2</sub>O e Sil1N-EDTALn-dic ( dic = tta , dbm , bzac e acac ) à temperatura ambiente, sob excitação no comprimento de onda de 350 nm

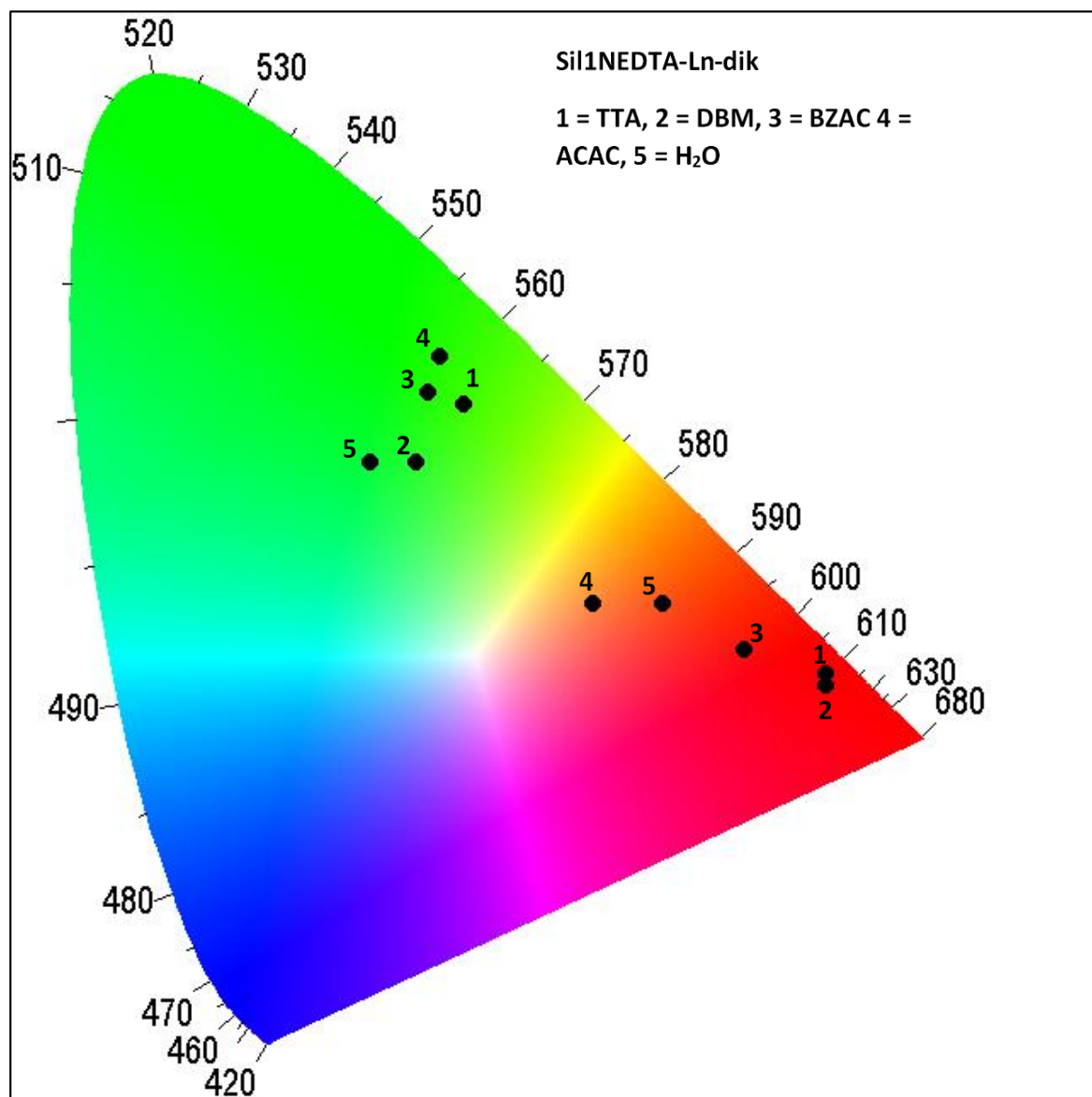


Figura 4.31 - Diagrama de cromaticidade CIE apresenta as coordenadas das cores (x,y) para os materiais híbridos Sil2N-EDTALn-H<sub>2</sub>O e Sil2N-EDTALn-dic (dic=tta, dbm, bzac e acac) à temperatura ambiente, sob excitação no comprimento de onda de 350 nm

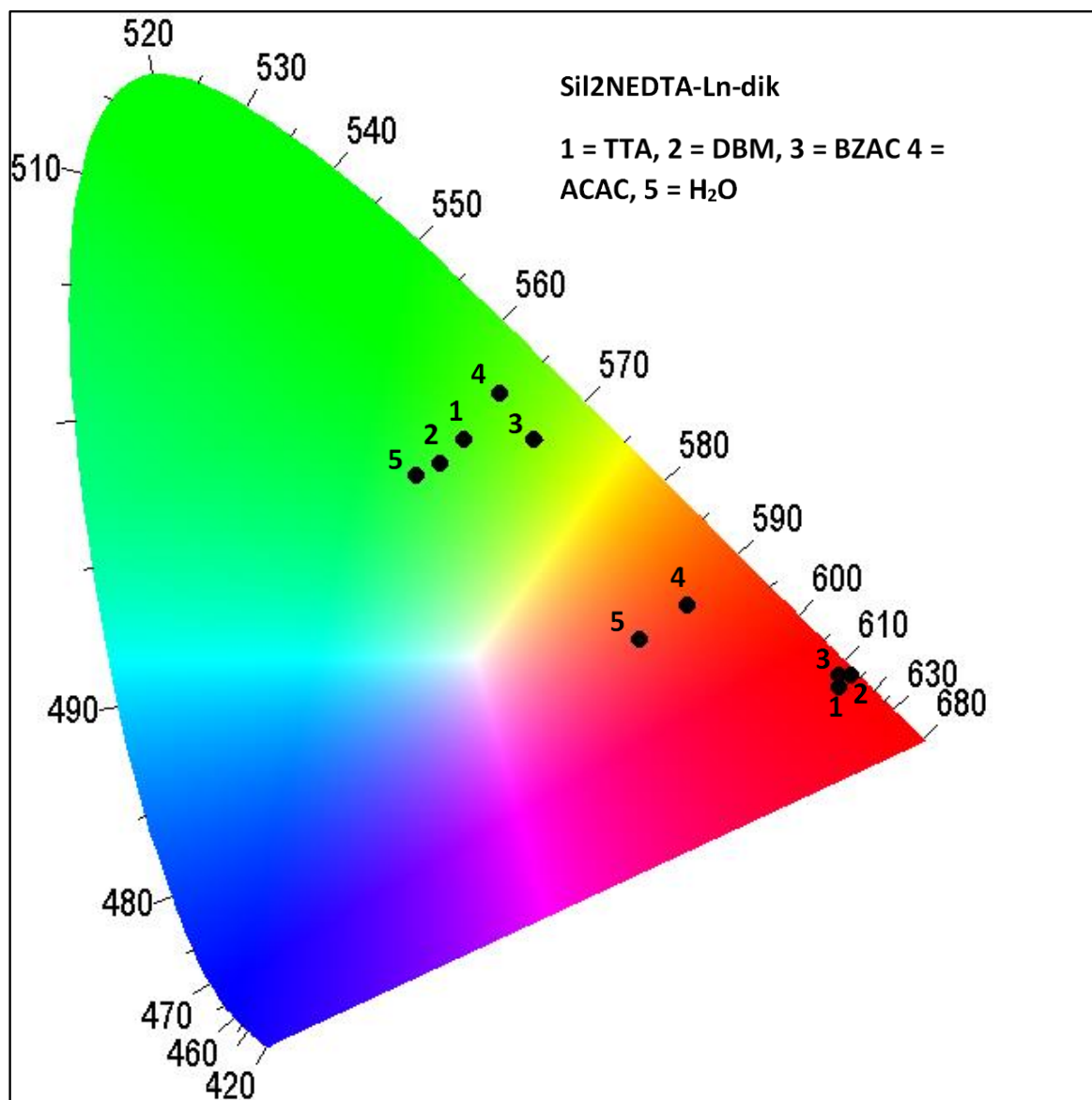
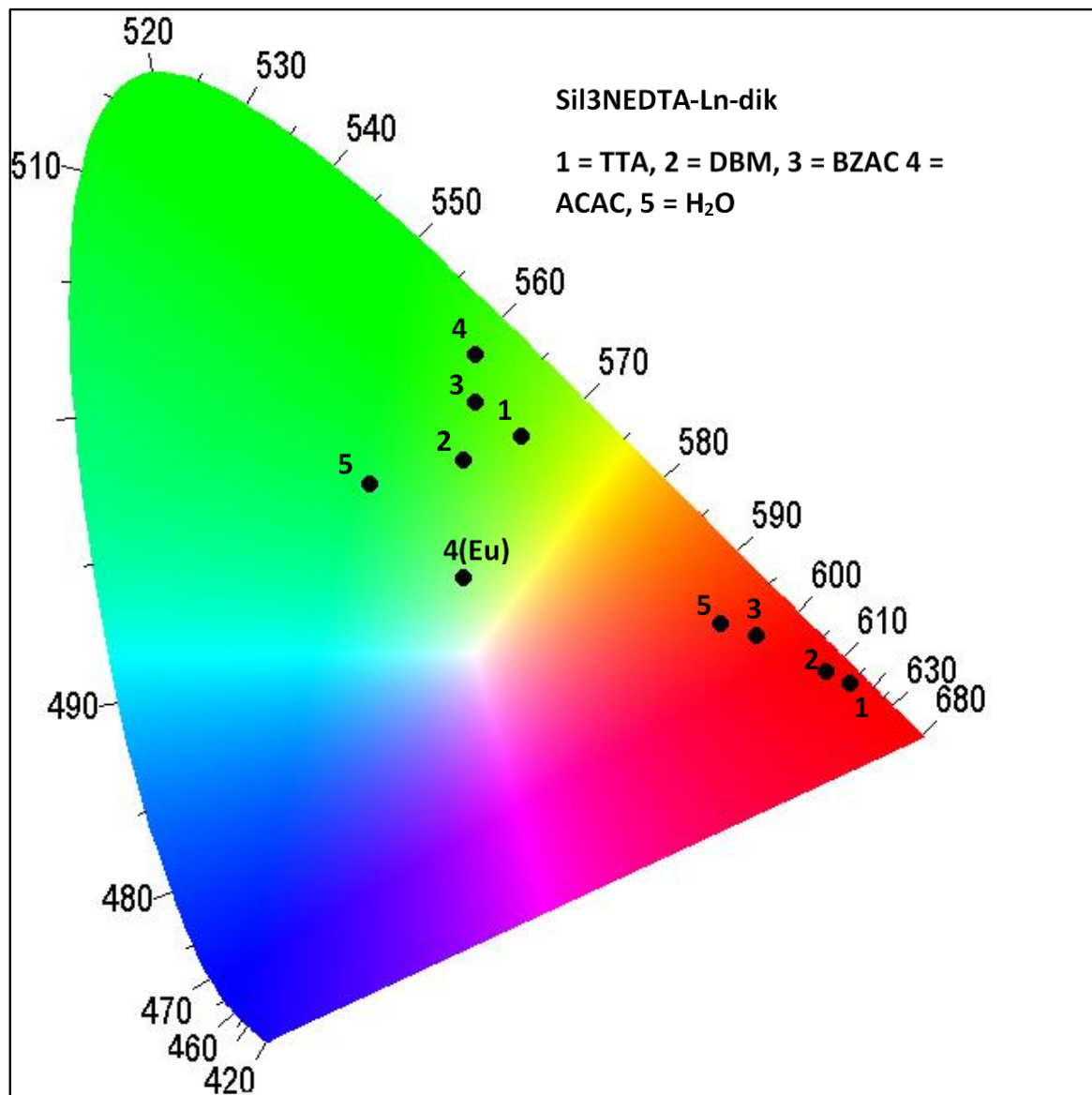




Figura 4.32 - Diagrama de cromaticidade CIE apresenta as coordenadas das cores (x,y) para os materiais híbridos Sil3N-EDTALn-H<sub>2</sub>O e Sil3N-EDTALn-dic ( dic = tta , dbm , bzac e acac ) à temperatura ambiente, sob excitação no comprimento de onda de 350 nm



#### 4.2.8 Adsorção dos íons $\text{Ln}^{3+}$ na matriz híbrida SilXN-EDTA

A quantidade dos íons adsorvidos nas matrizes híbridas através do método de batelada foram determinadas por titulação complexométrica e descrita na [Tabela 4.10](#) em número de moles fixos do íon lantanídeo por grama de matriz híbrida funcionalizada com EDTA determinados através da equação 3.

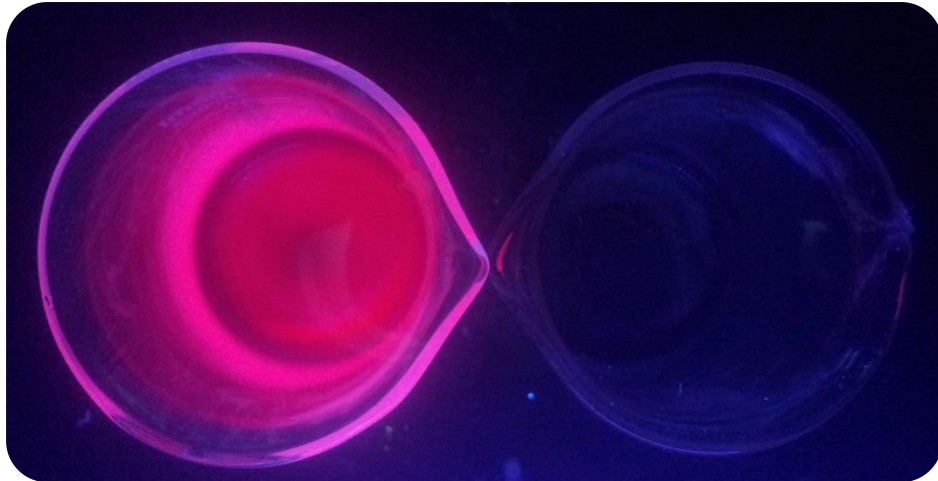
Tabela 4.10 - Número de mols adsorvidos por grama de matriz híbrida funcionalizada modificada com EDTA

Superfície	$N_f \cdot g^{-1}$
<b>Sil1N-EDTAEu</b>	0,000258
<b>Sil2N-EDTAEu</b>	0,000280
<b>Sil3N-EDTAEu</b>	0,000119
<b>Sil1N-EDTATb</b>	0,000007
<b>Sil2N-EDTATb</b>	0,000346
<b>Sil3N-EDTATb</b>	0,000550
<b>Sil1N-EDTAGd</b>	0,000020
<b>Sil2N-EDTAGd</b>	0,000472
<b>Sil3N-EDTAGd</b>	0,000231

A [Tabela 4.10](#) sugere que a matriz híbrida Sil2N-EDTA é melhor suporte para adsorção do íon  $\text{Eu}^{3+}$  do que a matriz Sil1N-EDTA por sua vez melhor que a matriz Sil3N-EDTA. No entanto, este comportamento não se reproduz com íon  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ . De modo geral, a matriz Sil2N-EDTALn ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ) indica ser um melhor adsorvente, no entanto é necessário aprimorar este estudo na construção da isotermas de adsorção destes íons, não realizadas neste trabalho.

# *CAPITULO 5*

## *CONCLUSÕES*



## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 5.1 Conclusões

O presente trabalho investigou a preparação de materiais híbridos baseados em sílica, a qual foi funcionalizada com três diferentes agentes sililantes e posteriormente modificados com um derivado de EDTA usando uma rota não-homogênea. Os materiais funcionalizados com agentes sililantes, (3-aminopropil)trimetoxissilano (APTS), [3-(2-aminoetilamino)-propil]-trimetoxissilano (DAPTS) e 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxissilano (TAPTS) foram bem sucedidas, assim como a modificação destas matrizes com dianidrido de EDTA. Tais fatos foram evidenciados através da análise elementar resultando no aumento de percentagem de carbono e nitrogênio nestes novos suportes.

De acordo com os dados experimentais, as adsorções dos íons lantanídeos evidenciaram que a matriz Sil2N-EDTA demonstra ter uma maior capacidade de adsorção comparada com as matrizes Sil1N-EDTA e Sil3N-EDTA, no entanto ainda será necessário estudo aprofundado com a construção da isoterma de adsorção destes íons.

A matriz SilXN-EDTA demonstrou uma aumento na estabilidade térmica na segunda etapa de perda de massa, referente ao início da decomposição dos grupos orgânicos ancorados na matriz da sílica modificada, comparada com seu grupo com mesmo agente sililante. Uma ordem crescente da matriz SilXN-EDTAGd-tta < SilXN-EDTATb-tta < SilXN-EDTAEu-tta indicando a sensibilidade ao íon lantanídeo adsorvido, este mesmo comportamento é observada na mudança  $\beta$ -dicetonato tta por dbm.

Os novos materiais, altamente luminescentes, foram obtidos por adsorção de íons lantanídeos trivalentes com coordenação posterior de ligantes  $\beta$ -dicetonatos. As propriedades de fotoluminescência dos materiais resultantes são em grande parte dependente do ligante  $\beta$ -dicetonato adicional, utilizado como sensibilizadores de luminescência. De particular interesse foram os ganhos de elevada eficiência em luminescência, obtidos para os materiais híbridos contendo o íon  $\text{Eu}^{3+}$  e os ligantes tta ou dbm, que exibem valores próximos a 50%. Comparando os valores dos parâmetros de intensidade com aqueles de complexos de carboxilato e dicetonato isolados indica que ambos os ligantes interagem eficientemente com

o íon metálico central. Os materiais híbridos contendo os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  exibem emissão de cores na região vermelha e verde do diagrama de cromaticidade, respectivamente. No entanto, quando estes ligantes são trocados, também são observadas mudanças dessas cores, que são mais significativas para os materiais híbridos que apresentam íons  $\text{Eu}^{3+}$  do que para íons  $\text{Tb}^{3+}$ . As elevadas intensidades de luminescência obtidas para os novos materiais híbridos baseados em sílica gel modificada contendo  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  sugerem que, os sistemas SilXN-EDTAEu-tta e SilXN-EDTAEu-dbm são materiais promissores como fósforo vermelho.

## 5.2 Perspectivas

- ✓ Aprofundar os estudos com a construção da isoterma de adsorção destes íons lantanídeos para dar início a investigação destes materiais híbridos na funcionalidade na remoção e separação de íons lantanídeos;
- ✓ Outros estudos podem ser desenvolvidos na interação desta matriz funcionalizada modificada com EDTA com a adsorção controlada de dois íons lantanídeos simultaneamente;
- ✓ Investigação destes materiais híbridos na funcionalidade como padrão interno no monitoramento na adsorção de metais de transição de meio aquoso.

# *CAPÍTULO 6*

## *REFERÊNCIAS*

## REFERÊNCIAS

- [1] Sanchez, C.; Shea, K. J; Kitagawa, S. Recent progress in hybrid materials science. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 471, 2011.
- [2] Sanchez, Clément; Belleville, Philippe; Popall, Michael; Nicole, L. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 696, 2011.
- [3] Scully, P J; Betancor, L.; Bolyo, J; Dzyadevych, S; Guisan, J M; Fernández-Lafuente, R; Jaffrezic- Renault, N; Kuncová, G; Matějec, V; O’Kennedy, B; Podrazky, O; Rose, K; Sasek, L; Young, J.S. Optical fibre biosensors using enzymatic transducers to monitor glucose. **Measurement Science and Technology**, v. 18, n. 10, p. 3177–3186, 2007.
- [4] Gbureck, Uwe; Ewald, A.; Dembski, Sofia; Graf, Christina; Kru, T. Photoactivation of CdSe / ZnS Quantum Dots Embedded in Silica Colloids. n. 9, p. 1516–1526, 2008.
- [5] Houbertz, R.; Fröhlich, Lothar; Popall, Michael; Streppel, Ulrich; Dannberg, Peter; Bräuer, Andreas; Serbin, J; Chichkov, B.N. Inorganic–Organic Hybrid Polymers for Information Technology: from Planar Technology to 3D Nanostructures. **Advanced Engineering Materials**, v. 5, n. 8, p. 551–555, 2003.
- [6] Houbertz, R. Laser interaction in sol-gel based materials—3-D lithography for photonic applications. **Applied Surface Science**, v. 247, n. 1-4, p. 504–512, 2005.
- [7] Carlos, Luís D; Ferreira, Rute a S; Bermudez, Verónica De Zea; Ribeiro, S.J.L. Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic-Inorganic Hybrids: A Bet on the Future. **Advanced Materials**, v. 21, n. 5, p. 509–534, 2009.
- [8] Escribano, Purificación; Julián-López, Beatriz; Planelles-Aragó, José; Cordoncillo, Eloisa; Viana, Bruno; Sanchez, C. Photonic and nanobiophotonic properties of luminescent lanthanide-doped hybrid organic–inorganic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 23, 2008.
- [9] Yan, B. Recent progress in photofunctional lanthanide hybrid materials. **RSC Advances**, v. 2, n. 25, p. 9304, 2012.
- [10] Feng, J.; Zhang, H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review. **Chemical Society reviews**, v. 42, n. 1, p. 387–410, 2013.
- [11] Carlos, Luís D; Ferreira, Rute a S; de Zea Bermudez, Verónica; Julián-López, Beatriz; *Franklin Pessoa Aguiar*

- Escribano, P. Progress on lanthanide-based organic-inorganic hybrid phosphors. **Chemical Society reviews**, v. 40, n. 2, p. 536–49, 2011.
- [12] V.S. Sastri, Jean-Claude Bünzli, V. Ramachandra Rao, G.V.S.R. and J.R.P. **Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes**. Elsevier Science Publishing Company, 2003.
- [13] H.F. Brito, O.L. Malta, M.C.F.C. Felinto, E.E.S.T. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: **The Chemistry of Metal Enolates**. England: 2009, p. 131.
- [14] Lehn, J.-M. Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 29, n. 11, p. 1304–1319, 1990.
- [15] Guo, Xianmin; Fu, Lianshe; Zhang, Hongjie; Carlos, L. D.; Peng, Chunyun; Guo, Junfang; Yu, Jiangbo; Deng, Ruiping; Sun, L. Incorporation of luminescent lanthanide complex inside the channels of organically modified mesoporous silica via template-ion exchange method. **New Journal of Chemistry**, v. 29, n. 10, p. 1351, 2005.
- [16] Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4283–4374, 2009.
- [17] Inoue, Katsutoshi; Ohto, Keisuke; Yoshizuka, Kazuharu; Yamaguchi, Tomoo; Tanaka, T. Adsorption of Lead(II) Ion on Complexane Types of Chemically Modified Chitosan. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 70, n. 10, p. 2443–2447, 1997.
- [18] Repo, Eveliina; Warchol, Jolanta K.; Kurniawan, Tonni Agustiono; Sillanpää, M.E.T. Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA- and/or DTPA-modified chitosan: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, n. 1-2, p. 73–82, 2010.
- [19] Hughes, M.A.; Rosenberg, E. Characterization and Applications of Poly-Acetate Modified Silica Polyamine Composites. **Separation Science and Technology**, v. 42, n. 2, p. 261–283, 2007.
- [20] Wang, Liyuan; Yang, Liuqing; Li, Yanfeng; Zhang, Yun; Ma, Xiaojie; Ye, Z. Study on adsorption mechanism of Pb(II) and Cu(II) in aqueous solution using PS-EDTA resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 364–372, 2010.
- [21] Yang, Liuqing; Li, Yanfeng; Wang, Liyuan; Zhang, Yun; Ma, Xiaojie; Ye, Z. Preparation and adsorption performance of a novel bipolar PS-EDTA resin in aqueous phase. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1-3, p. 98–105, 2010.



- [22] Kumar, R.; Barakat, M. a. .; Daza, Y. a.; Woodcock, H. L.; Kuhn, J.N. EDTA functionalized silica for removal of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 408, n. 1, p. 200–205, 2013.
- [23] Repo, Eveliina; Warchol, Jolanta K.; Bhatnagar, Amit; Sillanpää, M. Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan-silica hybrid materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, n. 1, p. 261–267, 2011.
- [24] Lattuada, Luciano; Barge, Alessandro; Cravotto, Giancarlo; Giovenzana, Giovanni Battista; Tei, L. The synthesis and application of polyamino polycarboxylic bifunctional chelating agents. **Chemical Society reviews**, v. 40, n. 5, p. 3019–3049, 2011.
- [25] Repo, Eveliina; Kurniawan, Tonni Agustiono; Warchol, Jolanta K.; Sillanpää, M.E.T. Removal of Co(II) and Ni(II) ions from contaminated water using silica gel functionalized with EDTA and/or DTPA as chelating agents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 1071–1080, 2009.
- [26] Li, Yan-Yan; Yan, Bing; Li, Q. Bifunctional heterometallic  $\text{Ln}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ) hybrid silica microspheres: luminescence and MRI contrast agent property. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 5, p. 1678–1686, 2013.
- [27] Wenzel, Thomas J; Evertsen, Rogier; Perrins, Brooke E; Light, Thomas B; Bean, A.C. Solid-Phase Lanthanide Luminescence Detection in Liquid Chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 10, p. 2085–2091, 1998.
- [28] Fadeyev, Evgen; Smola, Sergii; Snurnikova, Olga; Korovin, Oleksandr; Rusakova, N. Luminescent sol–gel materials based on lanthanide aminopolycarboxylates ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ). **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 68, n. 3, p. 479–487, 2013.
- [29] Chen, Xia; Li, Dan; Wang, Jun; Liu, Bin; Kong, Yumei; Wang, Dan; Zhang, X. Syntheses, structural determination, and binding studies of binuclear eight-coordinate ( $\text{en H}_2$ )[ $\text{Gd III}_2(\text{pdta})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ] · 8 $\text{H}_2\text{O}$  and mononuclear nine-coordinate ( $\text{en H}_2$ )[ $\text{Gd III}(\text{egta})(\text{H}_2\text{O})_2$ ] · 6 $\text{H}_2\text{O}$ . **Journal of Coordination Chemistry**, v. 63, n. 22, p. 3897–3906, 2010.
- [30] Liu, B.; Gao, J.; Wang, J.; Wang, Y. F.; Xu, R.; Hu, P.; Zhang, L. Q.; Zhang, X.D. Synthesis and structures of nine-coordinate  $\text{K}[\text{Dy}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_3[\text{Dy}(\text{Ttha})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , and eight-coordinate  $\text{NH}_4[\text{Dy}(\text{Cydt})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  complexes. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, v. 35, n. 6, p. 422–428, 2009.

- [31] Gao, J. Q.; Wu, T.; Wang, J.; Jin, X. D.; Li, D.; Wang, B. X.; Li, K.; Li, Y. Syntheses, structural determination and binding studies of nine-coordinate mononuclear (En H<sub>2</sub>)<sub>1.5</sub> [ErIII(Ttha)] · 3H<sub>2</sub>O and (En H<sub>2</sub>)[ErIII(Egta)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, v. 37, n. 11, p. 817–824, 2011.
- [32] Kaltsoyannis, N.; Scott, P. **The f -Elements**. New York: 1999.
- [33] Pearson, R.G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.
- [34] Pearson, R.G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 9, p. 581, 1968.
- [35] Ofelt, G.S.. Structure of the f<sub>6</sub> Configuration with Application to Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, n. 9, p. 2171, 1963.
- [36] Cotton, F.A. **Chemical Applications of Group Theory**. Wiley: New York: JChemEd.chem.wisc.edu, 1971.
- [37] Görller-Walrand, C., Binnemans, K. Chapter 155 Rationalization of crystal-field parametrization. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Heverlee-Leuven, Belgium: Elsevier, 1996, p. 121–283.
- [38] Edmonds, a. R. Spectroscopic Properties of Rare Earths. **Optica Acta: International Journal of Optics**, v. 12, n. 4, p. 413–413, 1965.
- [39] Carnall, W. T.; Crosswhite, H.; Crosswhite, H.M. Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF<sub>3</sub>. p. 4493, 1977.
- [40] Malta, O.L.; Carlos, L.D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 889–895, 2003.
- [41] Bünzli, J.-C.G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293-294, p. 19–47, 2015.
- [42] Regulacio, Michelle D; Pablico, Michele H; Vasquez, Joan Acay; Myers, Peter N; Gentry, Stuart; Prushan, Michael; Tam-Chang, Suk-Wah; Stoll, S.L. Luminescence of Ln(III) Dithiocarbamate Complexes (Ln = La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy). **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 5, p. 1512–1523, 2008.
- [43] Faustino, W. M.; Malta, O.L. de Sá, G.F. Theoretical modeling of thermally activated luminescence quenching through charge transfer states in lanthanide complexes. **Chemical Physics Letters**, v. 429, n. 4-6, p. 595–599, 2006.

- [44] B. Costa, Sílvia M.; Manuela Queimado, M.; da Silva, J.J.R.F. de Energy transfer in complexes between a crown ether and various lanthanide salts. **Journal of Photochemistry**, v. 12, n. 1, p. 31–39, 1980.
- [45] Tsaryuk, V.; Zolin, V.; Legendziewicz, J. The structure of ligands and effects of the europium luminescence excitation. **Journal of Luminescence**, v. 102-103, n. SPEC, p. 744–750, 2003.
- [46] Twarowski, A.J.; Kliger, D.S. Thiocyanate quenching of Eu(hfa)<sub>3</sub> luminescence. **Chemical Physics Letters**, v. 41, n. 2, p. 329–332, 1976.
- [47] Faustino, Wagner M; Malta, Oscar L; Teotonio, Ercules E S; Brito, H.F.; Simas, Alfredo M; de Sá, G.F. Photoluminescence of Europium(III) Dithiocarbamate Complexes: Electronic Structure, Charge Transfer and Energy Transfer. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 7, p. 2510–2516, 2006.
- [48] Miranda, Yolanda C.; Pereira, Leide L. a. L.; Barbosa, José H. P.; Brito, Hermi F.; Felinto, Maria C. F. C.; Malta, Oscar L.; Faustino, Wagner M.; Teotonio, E.E.S. The Role of the Ligand-to-Metal Charge-Transfer State in the Dipivaloylmethanate-Lanthanide Intramolecular Energy Transfer Process. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, n. 18, p. 3019–3027, 2015.
- [49] Faustino, W. M.; Malta, O. L.; de Sá, G.F. Intramolecular energy transfer through charge transfer state in lanthanide compounds: A theoretical approach. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 5, p. 054109, 2005.
- [50] Judd, B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.
- [51] Ofelt, G.S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511, 1962.
- [52] Sá, G.F; Malta, O.L; de Mello Donegá, C.; Simas, A.M; Longo, R.L; Santa-Cruz, P.A; da Silva, E.. de Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165–195, 2000.
- [53] Tanner, P. a Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 12, p. 5090, 2013.
- [54] Jørgensen, C.K.; Judd, B.R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Physics**, v. 8, n. 3, p. 281–290, 1964.

- [55] Mason, S.F.; Peacock, R.D.; Stewart, B. Dynamic coupling contributions to the intensity of hypersensitive lanthanide transitions. **Chemical Physics Letters**, v. 29, n. 2, p. 149–153, 1974.
- [56] Judd, B.R.. Ionic transitions hypersensitive to environment. **The Journal of Chemical Physics**, v. 70, n. 11, p. 4830, 1979.
- [57] Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- [58] Sá Ferreira, R.A.; Nobre, S.S.; Granadeiro, C.M.; Nogueira, H.I.S.; Carlos, L.D.; Malta, O.L. A theoretical interpretation of the abnormal 5D0→7F4 intensity based on the Eu<sup>3+</sup> local coordination in the Na<sub>9</sub>[EuW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>]·14H<sub>2</sub>O polyoxometalate. **Journal of Luminescence**, v. 121, n. 2, p. 561–567, 2006.
- [59] Wang, Haiping; Ma, Yufei; Tian, Hao; Tang, Ning; Liu, Weisheng; Wang, Qiong; Tang, Y. Novel europium complexes covalently bonded to MCM-41 and SBA-15: spatial confinement effects on photoluminescence behavior. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 32, p. 7485, 2010.
- [60] Weissman, S.I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 4, p. 214–217, 1942.
- [61] Crosby, G. A.; Whan, R E; Freeman, J.J. SPECTROSCOPIC STUDIES OF RARE EARTH CHELATES. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 66, n. 12, p. 2493–2499, 1962.
- [62] Whan, R.E.; Crosby, G.A. Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 8, n. 1-6, p. 315–327, 1962.
- [63] Crosby, G. a.; Whan, R. E.; Alire, R.M. Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State. **The Journal of Chemical Physics**, v. 34, n. 3, p. 743, 1961.
- [64] Sato, S.; Wada, M. Relations between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earth β-diketone Chelates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 43, n. 7, p. 1955–1962, 1970.
- [65] Sabbatini, Nanda; Guardigli, Massimo; Lehn, J.-M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 123, n. 1-2,

p. 201–228, 1993.

[66] Latva, Martti; Takalo, Harri; Mikkala, Veli-Matti; Matachescu, Cristina; Rodríguez-Ubis, Juan C.; Kankare, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. **Journal of Luminescence**, v. 75, n. 2, p. 149–169, 1997.

[67] Teotonio, E.E. de S. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz ( DMCL ) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas. **Tese de Doutorado** - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2004.

[68] Silva, F.R.G. e. Estudo dos Processos de Transferência de Energia entre Ligante e Íon Lantanídeo em Compostos de Coordenação. 1999.

[69] Räsänen, Markus; Takalo, Harri; Rosenberg, Jaana; Mäkelä, Joonas; Haapakka, Keijo; Kankare, J. Study on photophysical properties of Eu(III) complexes with aromatic  $\beta$ -diketones – Role of charge transfer states in the energy migration. **Journal of Luminescence**, v. 146, p. 211–217, 2014.

[70] Pointillart, Fabrice; Bourdolle, Adrien; Cauchy, Thomas; Maury, Olivier; Le Gal, Yann; Golhen, Stéphane; Cadot, Olivier; Ouahab, L. In Solution Sensitization of Er(III) Luminescence by the 4-Tetrathiafulvalene-2,6-pyridinedicarboxylic Acid Dimethyl Antenna Ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 2, p. 978–984, 2012.

[71] D'Aléo, Anthony; Bourdolle, Adrien; Brustlein, Sophie; Fauquier, Teddy; Grichine, Alexei; Duperray, Alain; Baldeck, Patrice L.; Andraud, Chantal; Brasselet, Sophie; Maury, O. Ytterbium-Based Bioprobes for Near-Infrared Two-Photon Scanning Laser Microscopy Imaging. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 27, p. 6622–6625, 2012.

[72] Beeby, Andrew; Clarkson, Ian M.; Dickins, Rachel S.; Faulkner, Stephen; Parker, David; Royle, Louise; de Sousa, Alvaro S.; Williams, J. a. Gareth; Woods, M. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 3, p. 493–504, 1999.

[73] Loy, D.A.; Shea, K.J. Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic Materials. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 5, p. 1431–1442, 1995.

- [74] Corriu, R. Les matériaux hybrides monophases organique-inorganique. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 83–89, 1998.
- [75] Boury, B.; Corriu, R.J.P. Auto-organisation of hybrid organic–inorganic materials prepared by sol–gel chemistry. **Chemical Communications**, n. 8, p. 795–802, 2002.
- [76] Yaghi, Omar M; O’Keeffe, Michael; Ockwig, Nathan W; Chae, Hee K; Eddaoudi, Mohamed; Kim, J. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, n. 6941, p. 705–714, 2003.
- [77] Tranchemontagne, David J; Mendoza-Cortés, José L; O’Keeffe, Michael; Yaghi, O.M. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1257, 2009.
- [78] Férey, Gérard; Serre, Christian; Devic, Thomas; Maurin, Guillaume; Jobic, Hervé; Llewellyn, Philip L.; De Weireld, Guy; Vimont, Alexandre; Daturi, Marco; Chang, J.-S. Why hybrid porous solids capture greenhouse gases? **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, n. 2, p. 550–562, 2011.
- [79] Uemura, Takashi; Yanai, Nobuhiro; Kitagawa, S. Polymerization reactions in porous coordination polymers. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1228, 2009.
- [80] Cheetham, A.K.; Rao, C.N.R. Toward the Rational Design of Open-Framework Materials. **MRS Bulletin**, v. 30, n. 02, p. 93–98, 2005.
- [81] Ruiz-Hitzky, Eduardo; Darder, Margarita; Aranda, Pilar; Ariga, K. Advances in Biomimetic and Nanostructured Biohybrid Materials. **Advanced Materials**, v. 22, n. 3, p. 323–336, 2010.
- [82] Leroux, F.; Besse, J.-P. Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide: A New Emerging Class of Nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3507–3515, 2001.
- [83] Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. de A. A.; Ribot, F.; Lalot, T.; Mayer, C. R.; Cabuil, V. Designed Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3061–3083, 2001.
- [84] Sanchez, Clément; Julián, Beatriz; Belleville, Philippe; Popall, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 35-36, p. 3559, 2005.
- [85] Ruiz-Hitzky, Eduardo; Aranda, Pilar; Darder, Margarita; Rytwo, G. Hybrid materials

based on clays for environmental and biomedical applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 42, p. 9306, 2010.

[86] Soler-Illia, Galo J De a a; Sanchez, Clément; Lebeau, Bénédicte; Patarin, J. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 11, p. 4093–4138, 2002.

[87] Schüth, F. Non-siliceous Mesostructured and Mesoporous Materials †. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3184–3195, 2001.

[88] Bommel, Kjeld J. C.; Friggeri, Arianna; Shinkai, S. van Organic Templates for the Generation of Inorganic Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, n. 9, p. 980–999, 2003.

[89] Prévot, V. Hybrid derivatives of layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 1-2, p. 3–15, 2001.

[90] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, n. 6397, p. 710–712, 1992.

[91] Corriu, Robert J. P.; Mehdi, Ahmad; Reyé, Catherine; Thieuleux, C. Control of coordination chemistry in both the framework and the pore channels of mesoporous hybrid materials Electronic supplementary information (ESI) available: SAXS pattern of material 2. See. **New Journal of Chemistry**, v. 27, n. 6, p. 905, 2003.

[92] Mann, Stephen; Burkett, Sandra L.; Davis, Sean A.; Fowler, Christabel E.; Mendelson, Neil H.; Sims, Stephen D.; Walsh, Dominic; Whilton, N.T. Sol–Gel Synthesis of Organized Matter. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 11, p. 2300–2310, 1997.

[93] Fu, Lianshe; Ferreira, R.A. Sá; Nobre, S.S.; Carlos, Luís D.; Rocha, J. In situ synthesis of lanthanide complex in urea cross-linked organic/inorganic di-ureasil hybrids via carboxylic acid solvolysis. **Journal of Luminescence**, v. 122-123, n. 1-2, p. 265–267, 2007.

[94] Bruno, Sofia M.; Sá Ferreira, Rute A.; Carlos, Luís D.; Pillinger, Martyn; Ribeiro-Claro, Paulo; Gonçalves, I.S. Synthesis, characterisation and luminescence properties of MCM-41 impregnated with an  $\text{Eu}^{3+}$   $\beta$ -diketonate complex. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 453–462, 2008.

[95] Binnemans, Koen; Lenaerts, Philip; Driesen, Kris; Görlner-Walrand, C. A luminescent

tris(2-thenoyltrifluoroacetato)europium(iii) complex covalently linked to a 1,10-phenanthroline-functionalised sol-gel glass. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 191, 2004.

[96] Lunstroot, Kyra; Driesen, Kris; Nockemann, Peter; Görrler-Walrand, Christiane; Binnemans, Koen; Bellayer, Séverine; Le Bideau, Jean; Vioux, A. Luminescent Ionogels Based on Europium-Doped Ionic Liquids Confined within Silica-Derived Networks. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 24, p. 5711–5715, 2006.

[97] Lu, Lehui; Liu, Fengyi; Sun, Guoying; Zhang, Hongjie; Xi, Shiquan; Wang, H. In situ synthesis of monodisperse luminescent terbium complex-silica nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 18, p. 2760, 2004.

[98] Sun, Li-Ning; Zhang, Hong-Jie; Meng, Qing-Guo; Liu, Feng-Yi; Fu, Lian-She; Peng, Chun-Yun; Yu, Jiang-Bo; Zheng, Guo-Li; Wang, S.-B. Near-Infrared Luminescent Hybrid Materials Doped with Lanthanide (Ln) Complexes (Ln = Nd, Yb) and Their Possible Laser Application. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 13, p. 6174–6182, 2005.

[99] Guo, L.; Yan, B. Chemical-Bonding Assembly, Physical Characterization, and Photophysical Properties of Lanthanide Hybrids from a Functional Thiazole Bridge. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2010, n. 8, p. 1267–1274, 2010.

[100] Liu, J.-L.; Yan, B. Lanthanide-centered organic–inorganic hybrids through a functionalized aza-crown ether bridge: coordination bonding assembly, microstructure and multicolor luminescence. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 9, p. 1961, 2011.

[101] Yan, Bing; Zhou, Bing; Wang, Q.-M. Novel hybrid materials with covalent bonding and rare earth ions-induced enhancing luminescence of bridged 9-amino acridine. **Journal of Luminescence**, v. 126, n. 2, p. 556–560, 2007.

[102] Lu, H.-F.; Yan, B. Lanthanide-centered luminescent hybrid microsphere-particles obtained by sol–gel method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 194, n. 2-3, p. 136–142, 2008.

[103] Yan, Bing; Kong, Li-Li; Zhou, B. A luminescent covalently bonded rare earth hybrid material by functionalized trifluoroacetylacetone linkage. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 22-23, p. 1281–1284, 2009.

[104] Guo, Lei; Yan, B. New luminescent lanthanide centered Si–O–Ti organic–inorganic hybrid material using sulfoxide linkage. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 13, n. 3,



p. 358–360, 2010.

[105] Guo, Lei; Yan, Bing; Liu, J.-L. Photofunctional  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  hybrids through sulfoxide linkages: coordination bonds construction, characterization and luminescence. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 18, p. 4933, 2011.

[106] Yan, B.; Lu, H.-F. Lanthanide-Centered Covalently Bonded Hybrids through Sulfide Linkage: Molecular Assembly, Physical Characterization, and Photoluminescence. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 13, p. 5601–5611, 2008.

[107] Nassif, N.; Livage, J. From diatoms to silica-based biohybrids. **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, n. 2, p. 849–859, 2011.

[108] Yan, B.; Lu, H.-F. Lanthanide-Centered Covalently Bonded Hybrids through Sulfide Linkage: Molecular Assembly, Physical Characterization, and Photoluminescence. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 13, p. 5601–5611, 2008.

[109] Brito, H.F; Malta, O.L; Menezes, J.F.. Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303-304, p. 336–339, 2000.

[110] Silva Jr., Francisco A.; Nascimento, Helenise a.; Pereira, Dariston K S; Teotonio, Ercules E S; Brito, Hermi F.; Felinto, Maria Cláudia F C; Espínola, José Geraldo P; Sá, Gilberto F.; Faustino, W.M. Energy Transfer Processes in  $\text{Tb(III)}$ -Dibenzoylmethanate Complexes with Phosphine Oxide Ligands. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 4, p. 601–608, 2013.

[111] Rezende Souza, Ernesto; Silva, Ivan G.N.; Teotonio, Ercules E.S.; Felinto, Maria C.F.C.; Brito, H.F. Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds. **Journal of Luminescence**, v. 130, n. 2, p. 283–291, 2010.

[112] Wang, Yinghui; Li, Bin; Zhang, Liming; Zuo, Qinghui; Liu, Lina; Li, P. Improved photoluminescence properties of a novel europium(III) complex covalently grafted to organically modified silicates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, n. 2, p. 505–511, 2010.

[113] Guo, Xianmin; Guo, Huadong; Fu, Lianshe; Carlos, L D; Ferreira, R A S; Sun, Lining; Deng, Ruiping; Zhang, H. Novel Near-Infrared Luminescent Hybrid Materials Covalently Linking with Lanthanide [ $\text{Nd(III)}$ ,  $\text{Er(III)}$ ,  $\text{Yb(III)}$ , and  $\text{Sm(III)}$ ] Complexes via a Primary  $\beta$ -Diketone Ligand: Synthesis and Photophysical Studies. **The Journal of Physical Chemistry**

C, v. 113, n. 28, p. 12538–12545, 2009.

[114] Fernandes, Mariana; Nobre, Sónia S.; Gonçalves, Maria Cristina; Charas, Ana; Morgado, Jorge; Ferreira, Rute a. S.; Carlos, Luís D.; de Zea Bermudez, V. Dual role of a diurethanesil hybrid doped with europium  $\beta$ -diketonate complexes containing either waterligands or a bulky chelating ligand. **J. Mater. Chem.**, v. 19, n. 6, p. 733–742, 2009.

[115] Lunstroot, Kyra; Driesen, Kris; Nockemann, Peter; Van Hecke, Kristof; Van Meervelt, Luc; Görrler-Walrand, Christiane; Binnemans, Koen; Bellayer, Séverine; Viau, Lydie; Le Bideau, Jean; Vioux, A. Lanthanide-doped luminescent ionogels. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, n. 2, p. 298–306, 2009.

[116] Ueba, Y.; Banks, E.; Okamoto, Y. Investigation on the synthesis and characterization of rare earth metal-containing polymers. II. Fluorescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -polymer complexes containing  $\beta$ -diketone ligand. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 25, n. 9, p. 2007–2017, 1980.

[117] Okamoto, Y.; Ueba, Y.; Dzhanibekov, N. F.; Banks, E. Rare earth metal containing polymers. 3. Characterization of ion-containing polymer structures using rare earth metal fluorescence probes. **Macromolecules**, v. 14, n. 1, p. 17–22, 1981.

[118] Yan, Bing; Zhao, Li Min; Liu, J.L. Molecular assembly and photophysical properties of covalently bonded rare earth polymeric hybrid materials phen-RE-MSMA (MS). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 199, n. 1, p. 50–56, 2008.

[119] Li, Y.J.; Yan, B. Lanthanide ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ )/ $\beta$ -diketone modified mesoporous SBA-15/organic polymer hybrids: Chemically bonded construction, physical characterization, and photophysical properties. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 17, p. 8276–8285, 2009.

[120] Fernandes, M.; de Zea Bermudez, V.; Sá Ferreira, R. a.; Carlos, L. D.; Martins, N. V. Incorporation of the  $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  complex into a co-condensed d-U(600)/d-U(900) matrix. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 2, p. 205–212, 2008.

[121] Liu, Fengyi; Carlos, Luis D; Ferreira, Rute A S; Rocha, João; Ferro, Marta C; Tourrette, Audrey; Quignard, Françoise; Robitzer, M. Synthesis, Texture, and Photoluminescence of Lanthanide-Containing Chitosan–Silica Hybrids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 1, p. 77–83, 2010.

[122] Yan, B.; Wang, Q. Covalently bonded assembly and photoluminescent properties of rare earth/silica/poly(methyl methacrylate-co-maleic anhydride) hybrid materials. **Journal of**

**Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 197, n. 2-3, p. 213–219, 2008.

[123] Qiao, Xiao-Fei; Zhang, Hai-Yan; Yan, B. Photoactive binary and ternary lanthanide ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) hybrids with p-tert-butylcalix[4]arene derived Si–O linkages and polymers.

**Dalton Transactions**, v. 39, n. 38, p. 8882, 2010.

[124] Qiao, X.F.; Yan, B. Covalently Bonded Assembly of Lanthanide/Silicon–Oxygen Network/Polyethylene Glycol Hybrid Materials through Functionalized 2-Thenoyltrifluoroacetone Linkage. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 35, p. 11865–11875, 2009.

[125] Ozmen, Mustafa; Can, Keziban; Akin, Ilker; Arslan, Gulsin; Tor, Ali; Cengeloglu, Yunus; Ersoz, M. Surface modification of glass beads with glutaraldehyde: Characterization and their adsorption property for metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 594–600, 2009.

[126] Wang, Yu; Li, Huanrong; Feng, Yu; Zhang, Hongjie; Calzaferri, Gion; Ren, T. Orienting Zeolite L Microcrystals with a Functional Linker. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 8, p. 1434–1438, 2010.

[127] Cao, Pengpeng; Wang, Yige; Li, Huanrong; Yu, X. Transparent, luminescent, and highly organized monolayers of zeolite L. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 8, p. 2709, 2011.

[128] Wang, Yu; Wang, Yige; Cao, Pengpeng; Li, Yanni; Li, H. Rectangular-plate like organosilica microcrystals based on silylated  $\beta$ -diketone and lanthanide ions. **CrystEngComm**, v. 13, n. 1, p. 177–181, 2011.

[129] Li, Huanrong; Cheng, Wenjing; Wang, Yu; Liu, Binyuan; Zhang, Wenjun; Zhang, H. Surface Modification and Functionalization of Microporous Hybrid Material for Luminescence Sensing. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 7, p. 2125–2130, 2010.

[130] Minoofar, Payam N.; Hernandez, Raquel; Chia, Shinye; Dunn, Bruce; Zink, Jeffrey I.; Franville, A.-C. Placement and Characterization of Pairs of Luminescent Molecules in Spatially Separated Regions of Nanostructured Thin Films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 48, p. 14388–14396, 2002.

[131] Mitchell-Koch, J.T.; Borovik, a. S. Immobilization of a europium salen complex within porous organic hosts: Modulation of luminescence properties in different chemical environments. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 18, p. 3490–3495, 2003.

- [132] Gago, Sandra; Fernandes, José A.; Rainho, José P.; Sá Ferreira, Rute A.; Pillinger, Martyn; Valente, Anabela a; Santos, Teresa M; Carlos, Luís D.; Ribeiro-Claro, Paulo J. A.; Gonçalves, I.S. Highly Luminescent Tris( $\beta$ -diketonate)europium(III) Complexes Immobilized in a Functionalized Mesoporous Silica. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 20, p. 5077–5084, 2005.
- [133] Sun, Lining; Dang, Song; Yu, Jiangbo; Feng, Jing; Shi, Liyi; Zhang, H. Near-infrared luminescence from visible-light-sensitized hybrid materials covalently linked with tris(8-hydroxyquinolate)-lanthanide [Er(III), Nd(III), and Yb(III)] derivatives. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 49, p. 16393–16397, 2010.
- [134] Sun, Li-Ning; Zhang, Yu; Yu, Jiang-Bo; Yu, Shi-Yong; Dang, Song; Peng, Chun-Yun; Zhang, H.-J. Design and synthesis of near-IR luminescent mesoporous materials covalently linked with tris(8-hydroxyquinolate)lanthanide(III) complexes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 535–540, 2008.
- [135] Sun, Li-Ning; Yu, Jiang-Bo; Zhang, Hong-Jie; Meng, Qing-Guo; Ma, En; Peng, Chun-Yun; Yang, K.-Y. Near-infrared luminescent mesoporous materials covalently bonded with ternary lanthanide [Er(III), Nd(III), Yb(III), Sm(III), Pr(III)] complexes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 156–165, 2007.
- [136] Feng, Jing; Song, Shu-Yan; Xing, Yan; Zhang, Hong-Jie; Li, Zhe-Feng; Sun, Li-Ning; Guo, Xian-Min; Fan, W.-Q. Synthesis, characterization, and near-infrared luminescent properties of the ternary thulium complex covalently bonded to mesoporous MCM-41. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 3, p. 435–441, 2009.
- [137] Li, H.R; Lin, J; Fu, L.S; Guo, J.F; Meng, Q.G; Liu, F.Y; Zhang, H.. Phenanthroline-functionalized MCM-41 doped with Europium ions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 55, n. 1, p. 103–107, 2002.
- [138] Sun, Li-ning; Zhang, Hong-jie; Peng, Chun-yun; Yu, Jiang-bo; Meng, Qing-guo; Fu, Lian-She; Liu, Feng-Yi; Guo, X.-M. Covalent Linking of Near-Infrared Luminescent Ternary Lanthanide ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) Complexes on Functionalized Mesoporous MCM-41 and SBA-15. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 14, p. 7249–7258, 2006.
- [139] Feng, Jing; Song, Shu-Yan; Fan, Wei-Qiang; Sun, Li-Ning; Guo, Xian-Min; Peng, Chun-Yun; Yu, Jiang-Bo; Yu, Ying-Ning; Zhang, H.-J. Near-infrared luminescent mesoporous MCM-41 materials covalently bonded with ternary thulium complexes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 1-2, p. 278–284, 2009.

- [140] Yan, B.; Zhou, B. Two photoactive lanthanide ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) hybrid materials of modified  $\beta$ -diketone bridge directly covalently bonded mesoporous host (MCM-41). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 195, n. 2-3, p. 314–322, 2008.
- [141] Li, Y.; Yan, B. Hybrid materials of MCM-41 functionalized by lanthanide ( $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) complexes of modified meta-methylbenzoic acid: Covalently bonded assembly and photoluminescence. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 5, p. 1032–1039, 2008.
- [142] Yan, Bing; Li, Ying; Zhou, B. Covalently bonding assembly and photophysical properties of luminescent molecular hybrids Eu-TTA-Si and Eu-TTASi-MCM-41 by modified thenoyltrifluoroacetone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 120, n. 3, p. 317–324, 2009.
- [143] Dang, Song; Sun, L.; Zhang, Hong-jie; Guo, Xian-Min; Li, Zhe-feng; Feng, Jing; Guo, Hua-Dong; Guo, Z. Near-Infrared Luminescence from Sol–Gel Materials Doped with Holmium(III) and Thulium(III) Complexes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 34, p. 13240–13247, 2008.
- [144] Sun, Li-Ning; Zhang, Hong-Jie; Yu, Jiang-Bo; Yu, Shi-Yong; Peng, Chun-Yun; Dang, Song; Guo, Xian-Min; Feng, J. Near-Infrared Emission from Novel Tris(8-hydroxyquinolate)lanthanide(III) Complexes-Functionalized Mesoporous SBA-15. **Langmuir**, v. 24, n. 10, p. 5500–5507, 2008.
- [145] Peng, Chunyun; Zhang, Hongjie; Yu, Jiangbo; Meng, Qingguo; Fu, Lianshe; Li, Huanrong; Sun, Lining; Guo, X. Synthesis, Characterization, and Luminescence Properties of the Ternary Europium Complex Covalently Bonded to Mesoporous SBA-15. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 32, p. 15278–15287, 2005.
- [146] Li, Huanrong; Fu, Lianshe; Liu, Fengyi; Wang, Shubin; Zhang, H. Mesostructured thin film with covalently grafted europium complex. Electronic supplementary information (ESI) available:  $^{29}\text{Si}$  NMR and FTIR spectra of the mesostructured film. See <http://www.rsc.org/suppdata/nj/b2/b201436j/>. **New Journal of Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 674–676, 2002.
- [147] Kong, Li-Li; Yan, Bing; Li, Ya-Juan; Li, Y. Photoactive metallic ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) mesoporous hybrid materials by functionalized 8-hydroxyquinolate linkage covalently bonded SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 135, n. 1-3, p. 45–50, 2010.
- [148] Kong, Li-Li; Yan, Bing; Li, Y. Hybrid materials of SBA-15 functionalized by  $\text{Tb}^{3+}$
- Franklin Pessoa Aguiar*

complexes of modified acetylacetone: Covalently bonded assembly and photoluminescence. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 481, n. 1-2, p. 549–554, 2009.

[149] Li, Ya-Juan; Yan, Bing; Wang, L. Calix[4]arene derivative functionalized lanthanide (Eu, Tb) SBA-15 mesoporous hybrids with covalent bonds: assembly, characterization and photoluminescence. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, v. 40, n. 25, p. 6722–31, 2011.

[150] Li, Yan-Yan; Yan, Bing; Guo, Lei; Li, Y.-J. Ternary rare earth sulfoxide-functionalized mesoporous hybrids Phen-RE (OBDS(BSAB))<sub>3</sub>-SBA-15 (RE=Eu, Tb): Coordination bonding assembly, characterization, and photoluminescence. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 148, n. 1, p. 73–79, 2012.

[151] Li, Ying; Yan, Bing; Yang, H. Construction, characterization, and photoluminescence of mesoporous hybrids containing europium(III) complexes covalently bonded to SBA-15 Directly functionalized by modified  $\beta$ -diketone. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 10, p. 3959–3968, 2008.

[152] Li, Yajuan; Yan, Bing; Li, Y. Hybrid materials of SBA-16 functionalized by rare earth (Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) complexes of modified  $\beta$ -diketone (TTA and DBM): Covalently bonding assembly and photophysical properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 4, p. 871–877, 2010.

[153] Li, Y.-J.; Yan, B. Lanthanide (Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>)/beta-diketone modified mesoporous SBA-15/organic polymer hybrids: chemically bonded construction, physical characterization, and photophysical properties. **Inorganic chemistry**, v. 48, n. 17, p. 8276–85, 2009.

[154] Li, Ya-Juan; Yan, Bing; Li, Y. Lanthanide (Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) Centered Mesoporous Hybrids with 1,3-Diphenyl-1,3-Propanepione Covalently Linking SBA-15 (SBA-16) and Poly(methylacrylic acid). **Chemistry - An Asian Journal**, v. 5, n. 7, p. 1642–1651, 2010.

[155] Guo, Xianmin; Wang, Xiaomei; Zhang, Hongjie; Fu, Lianshe; Guo, Huadong; Yu, Jiangbo; Carlos, L.D.; Yang, K. Preparation and luminescence properties of covalent linking of luminescent ternary europium complexes on periodic mesoporous organosilica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, n. 1-3, p. 28–35, 2008.

[156] Guo, Xianmin; Guo, Huadong; Fu, Lianshe; Zhang, Hongjie; Deng, Ruiping; Sun, Lining; Feng, Jing; Dang, S. Novel hybrid periodic mesoporous organosilica material grafting with Tb complex: Synthesis, characterization and photoluminescence property. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, n. 1-3, p. 252–258, 2009.

- [157] Li, Ying; Yan, Bing; Li, Y.-J. Sulfide functionalized lanthanide (Eu/Tb) periodic mesoporous organosilicas (PMOs) hybrids with covalent bond: Physical characterization and photoluminescence. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 1-2, p. 87–93, 2010.
- [158] Li, Ya-Juan; Wang, Li; Yan, B. Photoactive lanthanide hybrids covalently bonded to functionalized periodic mesoporous organosilica (PMO) by calix[4]arene derivative. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 1130, 2011.
- [159] Veloso, C.M.; Rangel, M. do C. Preparação de carbonos porosos por moldagem sequencial. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2133–2141, 2009.
- [160] Johnson, Stacy A.; Brigham, Elaine S.; Ollivier, Patricia J.; Mallouk, T.E. Effect of Micropore Topology on the Structure and Properties of Zeolite Polymer Replicas. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 11, p. 2448–2458, 1997.
- [161] Wang, Yige; Li, Huanrong; Gu, Lijian; Gan, Quanying; Li, Yanni; Calzaferri, G. Thermally stable luminescent lanthanide complexes in zeolite L. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 121, n. 1-3, p. 1–6, 2009.
- [162] Anderegg, Giorgio; Arnaud-Neu, Francoise; Delgado, Rita; Felcman, Judith; Popov, K. Critical evaluation of stability constants of metal complexes of complexones for biomedical and environmental applications\* (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 77, n. 8, p. 1445–1495, 2005.
- [163] Schwarzenbach, G. Der Chelateffekt. **Helvetica Chimica Acta**, v. 35, n. 7, p. 2344–2359, 1952.
- [164] Aime, Silvio; Fasano, Mauro; Terreno, E. Lanthanide(III) chelates for NMR biomedical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 27, n. 1, p. 19, 1998.
- [165] Heppeler, A; Froidevaux, S; Eberle, a N; Maecke, H.R. Receptor targeting for tumor localisation and therapy with radiopeptides. **Current medicinal chemistry**, v. 7, n. 9, p. 971–994, 2000.
- [166] Bailey, Susan E.; Olin, Trudy J.; Bricka, R.Mark; Adrian, D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2469–2479, 1999.
- [167] Fu, F.; Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011.
- [168] Gomes, Elis C C; de Sousa, Adriano F.; Vasconcelos, Pedro H M; Melo, Diego Q.;

Diógenes, Izaura C N; de Sousa, Eduardo H S; do Nascimento, Ronaldo F.; San Gil, Rosane a S; Longhinotti, E. Synthesis of bifunctional mesoporous silica spheres as potential adsorbent for ions in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, n. January 2012, p. 27–33, 2013.

[169] Shahbazi, Afsaneh; Younesi, Habibollah; Badiei, A. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 505–518, 2011.

[170] Aguiar, F.P. Modificação da sílica propiletilenodiamina com formaldeído, estudo do equilíbrio e da cinética de adsorção dos íons cádmio, chumbo e cromato. **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Química, Universidade da Paraíba, 2009.

[171] Melo, Diego Q.; Neto, Vicente O. S.; Oliveira, Juliene T.; Barros, Allen L.; Gomes, Elis C. C.; Raulino, Giselle S. C.; Longuinotti, Elisane; Nascimento, R.F. Adsorption Equilibria of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , and  $\text{Cd}^{2+}$  on EDTA-Functionalized Silica Spheres. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 3, p. 798–806, 2013.

[172] Roosen, J.; Binnemans, K. Adsorption and chromatographic separation of rare earths with EDTA- and DTPA-functionalized chitosan biopolymers. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 5, p. 1530–1540, 2014.

[173] Najafi, M.; Yousefi, Y.; Rafati, A.A. Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel. **Separation and Purification Technology**, v. 85, p. 193–205, 2012.

[174] Ezzeddine, Zeinab; Batonneau-Gener, Isabelle; Pouilloux, Yannick; Hamad, Hussein; Saad, Zeinab; Kazpard, V. Divalent heavy metals adsorption onto different types of EDTA-modified mesoporous materials: Effectiveness and complexation rate. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 212, p. 125–136, 2015.

[175] Kim, Seongmin; Park, Seungsoo; Han, Yosep; Choi, Joonchul; Park, J. Adsorption of Co(II) and Mn(II) Ions on Mesoporous Silica SBA15 Functionalized with Amine Groups. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 55, n. 9, p. 1494–1499, 2014.

Silva Júnior, F.A. da (2011). Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bisdicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos.

[177] Arakaki, Luiza N.H.; da Fonseca, Maria G.; da Silva Filho, Edson C.; de M. Alves,



Ana Paula; de Sousa, Kaline S.; Silva, A.L.P. Extraction of Pb(II), Cd(II), and Hg(II) from aqueous solution by nitrogen and thiol functionality grafted to silica gel measured by calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 450, n. 1-2, p. 12–15, 2006.

[178] Takeshita, Toshio; Shimohara, Taka-Aki; Maeda, S. Synthesis of EDTA-monoalkylamide chelates and evaluation of the surface-active properties. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 59, n. 2, p. 104–107, 1982.

[179] Waseem, M.; Mustafa, S.; Naeem, A.; Koper, G.J.M.; Shah, K.H. Cd<sup>2+</sup> sorption characteristics of iron coated silica. **Desalination**, v. 277, n. 1-3, p. 221–226, 2011.

[180] D.L. Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G.G. **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules**. San Diego, California, USA: 1991.

[181] Biinzli, J.G.; Pfefferli, J. 30 . Bovine a-Lactalbumin : Identification of Two Metal-Ion-Binding Sites Using the Europium (III) Luminescent Probe. **Helvetica Chimica Acta**, v. 77, p. 323–333, 1994.

[182] Ma, Yufei; Wang, Haiping; Liu, Weisheng; Wang, Qiong; Xu, Jun; Tang, Y. Microstructure, Luminescence, and Stability of a Europium Complex Covalently Bonded to an Attapulgitic Clay. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 43, p. 14139–14145, 2009.

[183] Yoldas, B.E. Photoluminescence in chemically polymerized SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> systems. **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 06, p. 1157–1158, 1990.

[184] García, J.M.; Mondragón, M.A.; Téllez, C.S.; Campero, A.; Castaño, V.M. Blue emission in tetraethoxysilane and silica gels. **Materials Chemistry and Physics**, v. 41, n. 1, p. 15–17, 1995.

[185] Green, W.H. White Phosphors from a Silicate-Carboxylate Sol-Gel Precursor That Lack Metal Activator Ions. **Science**, v. 276, n. 5320, p. 1826–1828, 1997.

[186] Brankova, Tatyana; Bekiari, Vlasoula; Lianos, P. Photoluminescence from Sol–Gel Organic/Inorganic Hybrid Gels Obtained through Carboxylic Acid Solvolysis. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 9, p. 1855–1859, 2003.

[187] Carlos, L. D.; Sá Ferreira, R. A.; Pereira, R N; Assunção, M.; de Zea Bermudez, V. White-Light Emission of Amine-Functionalized Organic/Inorganic Hybrids: Emitting Centers and Recombination Mechanisms. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 39, p.

14924–14932, 2004.

[188] Teotonio, Ercules E.S; Felinto, Maria Cláudia F.C; Brito, Hermi F; Malta, Oscar L; Trindade, Antônio C; Najjar, Renato; Streck, W. Synthesis, crystalline structure and photoluminescence investigations of the new trivalent rare earth complexes ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ ) containing 2-thiophenecarboxylate as sensitizer. **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, n. 2, p. 451–460, 2004.

## **APÊNDICE**

Figura A 1 - Os espectros de reflectância difusa do material Si1N-EDTATb-dic

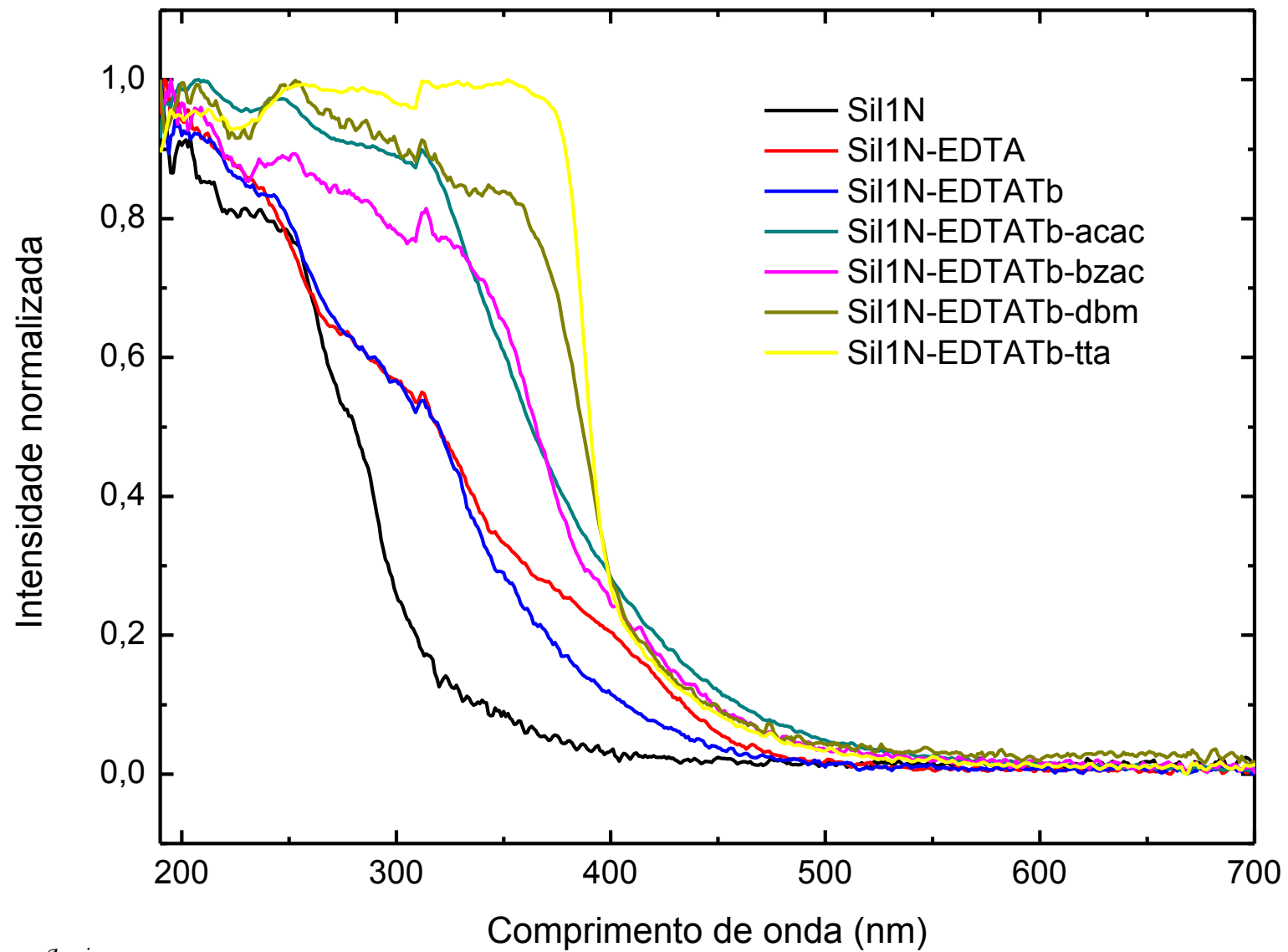


Figura A 2 - Os espectros de reflectância difusa do material SilN-EDTAGd-dic

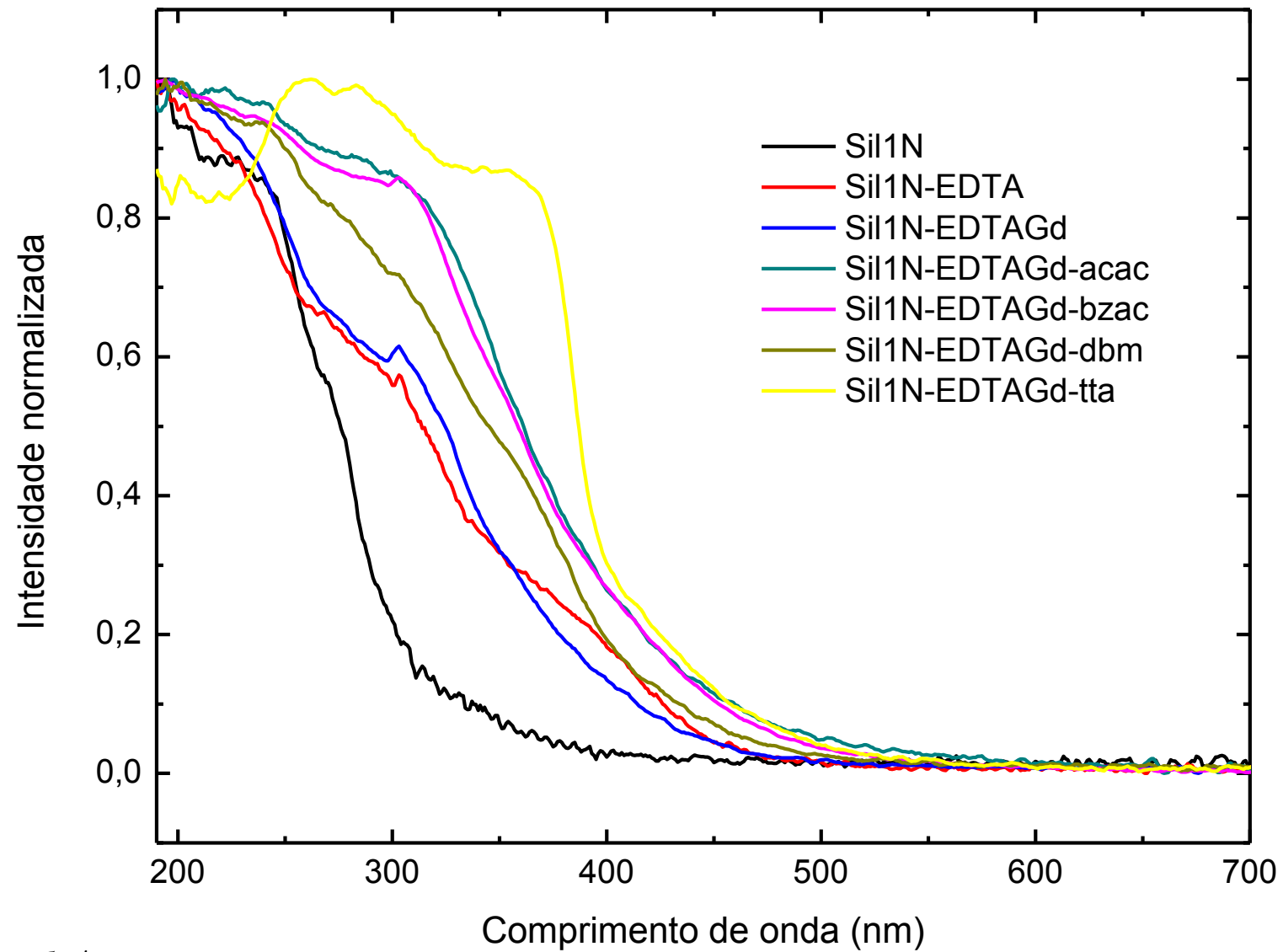


Figura A 3 - Os espectros de reflectância difusa do material Sil2N-EDTATb-dic

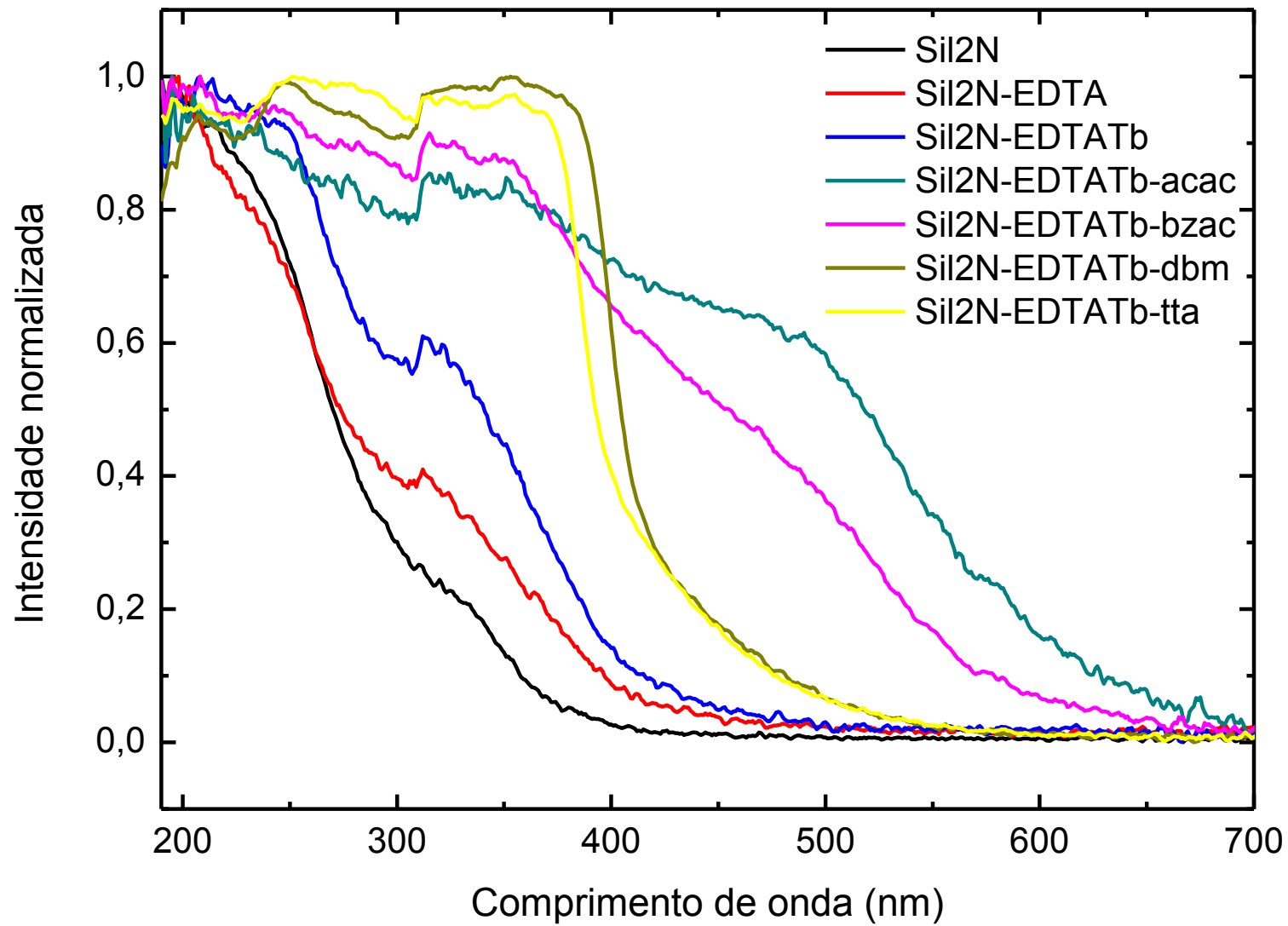


Figura A 4 - Os espectros de reflectância difusa do material Sil2N-EDTAGd-dic

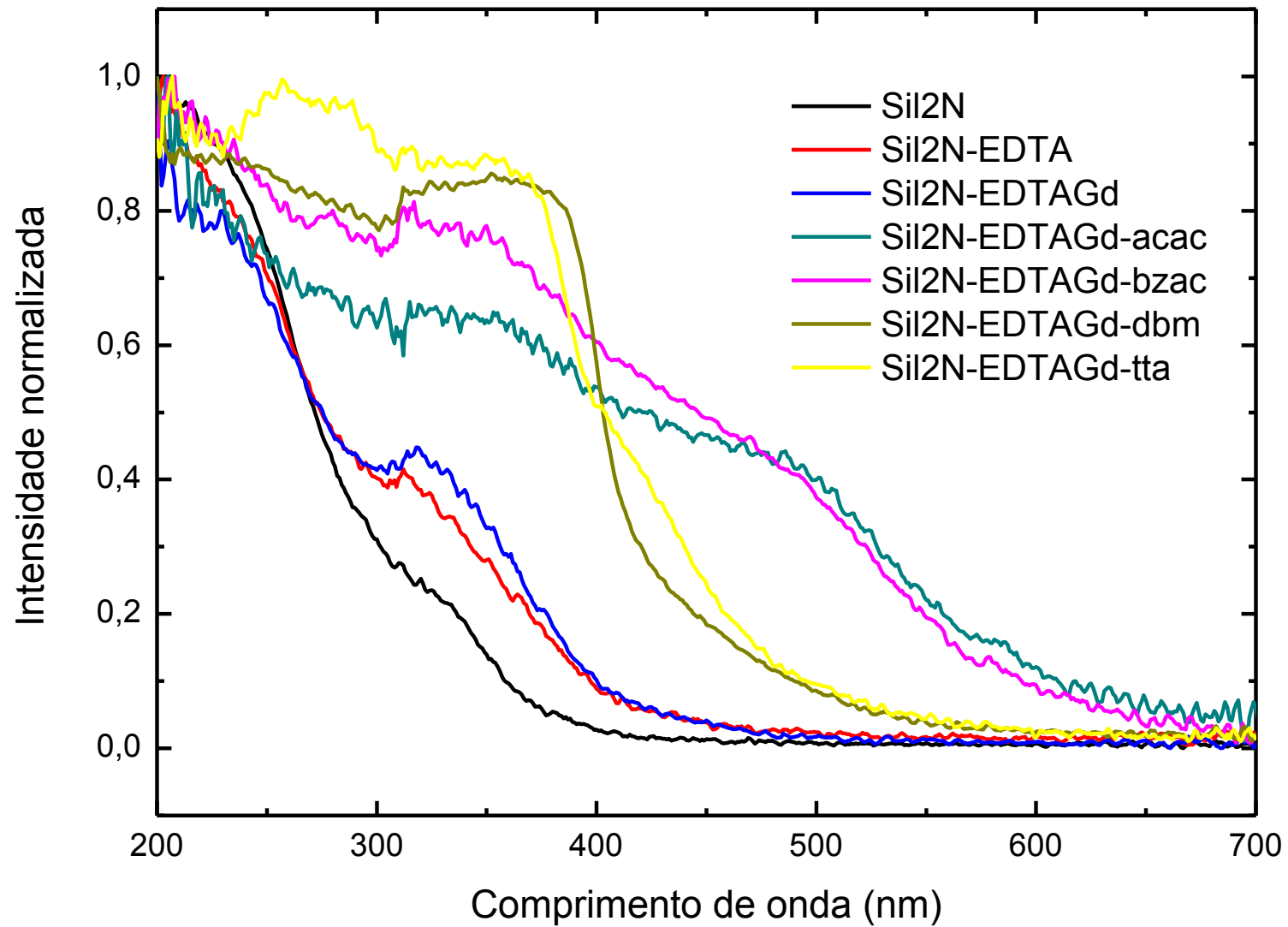


Figura A 5 - Os espectros de reflectância difusa do material Sil3N-EDTATb-dic

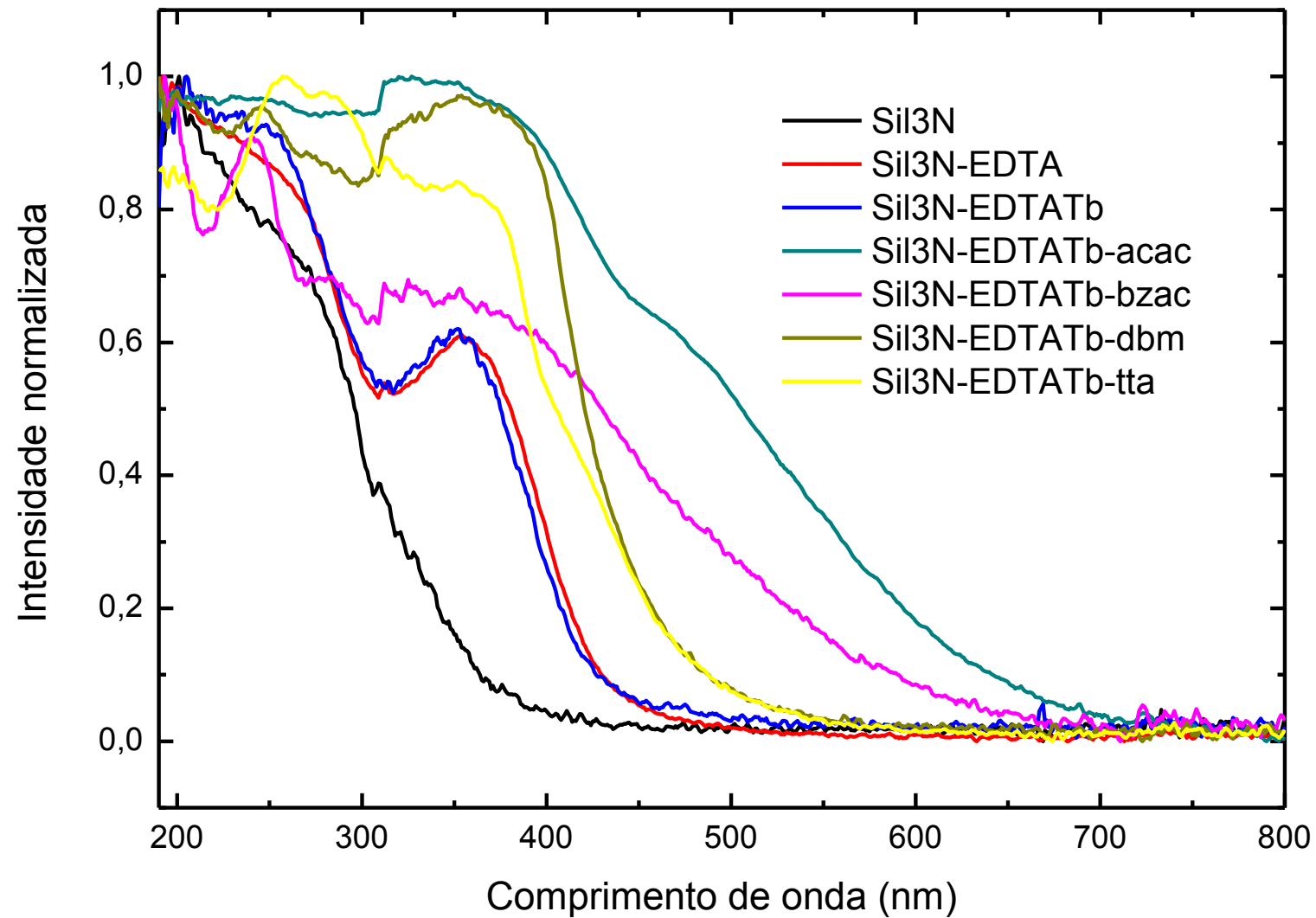




Figura A 6 - Os espectros de reflectância difusa do material Sil3N-EDTAGd-dic

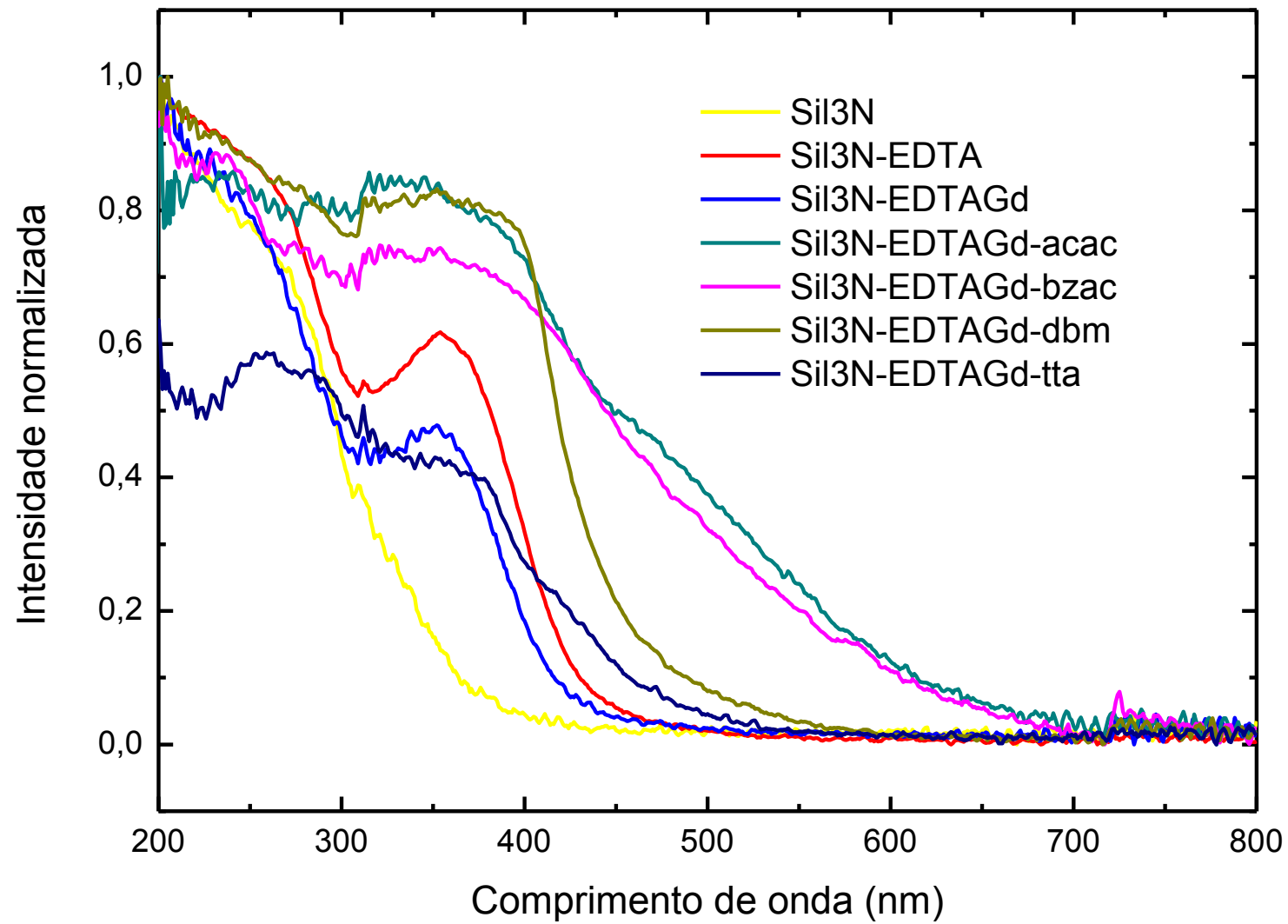


Figura A 7 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil1N, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

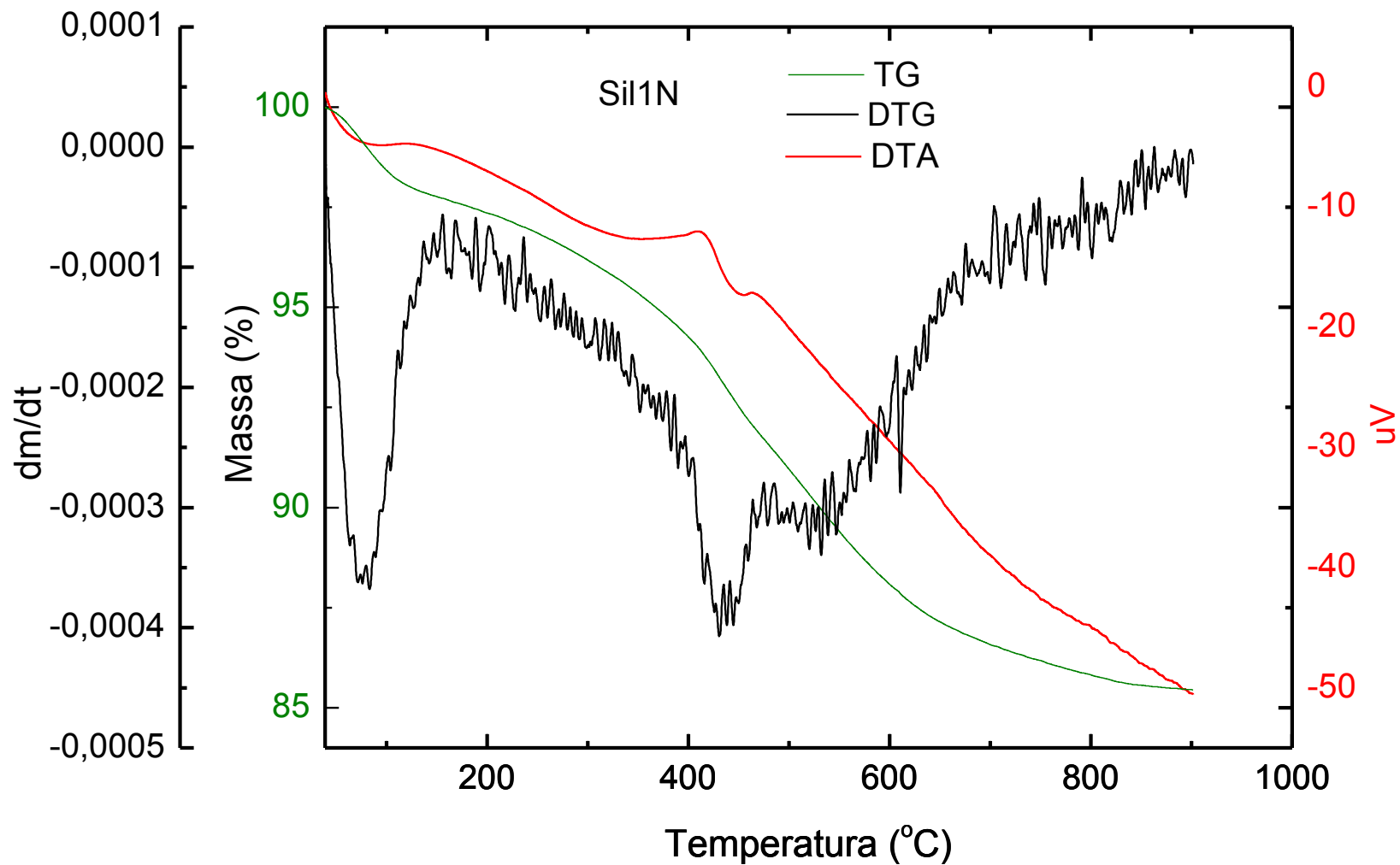


Figura A 8 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil1N-EDTA, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

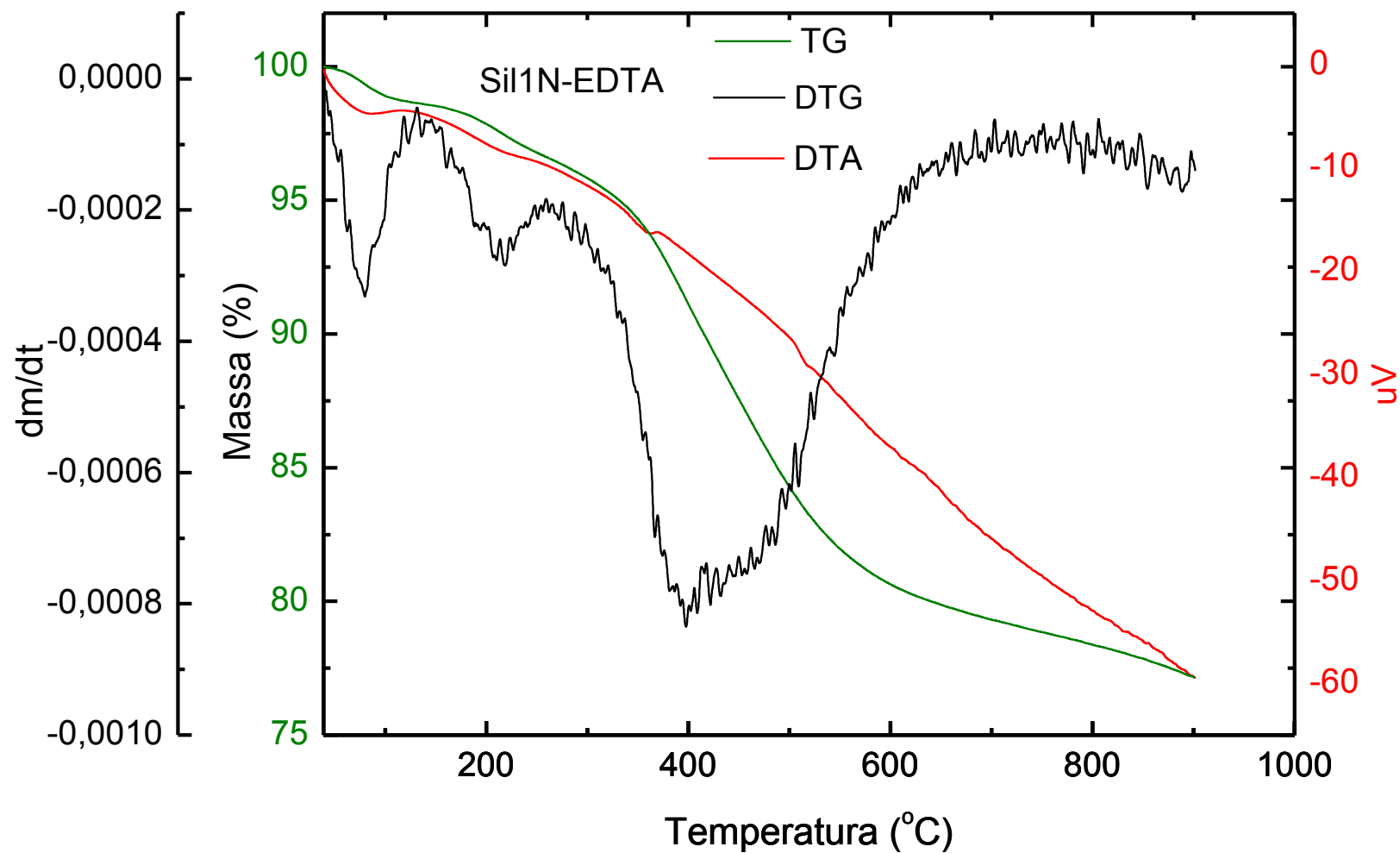


Figura A 9 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Si11N-EDTAEu, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

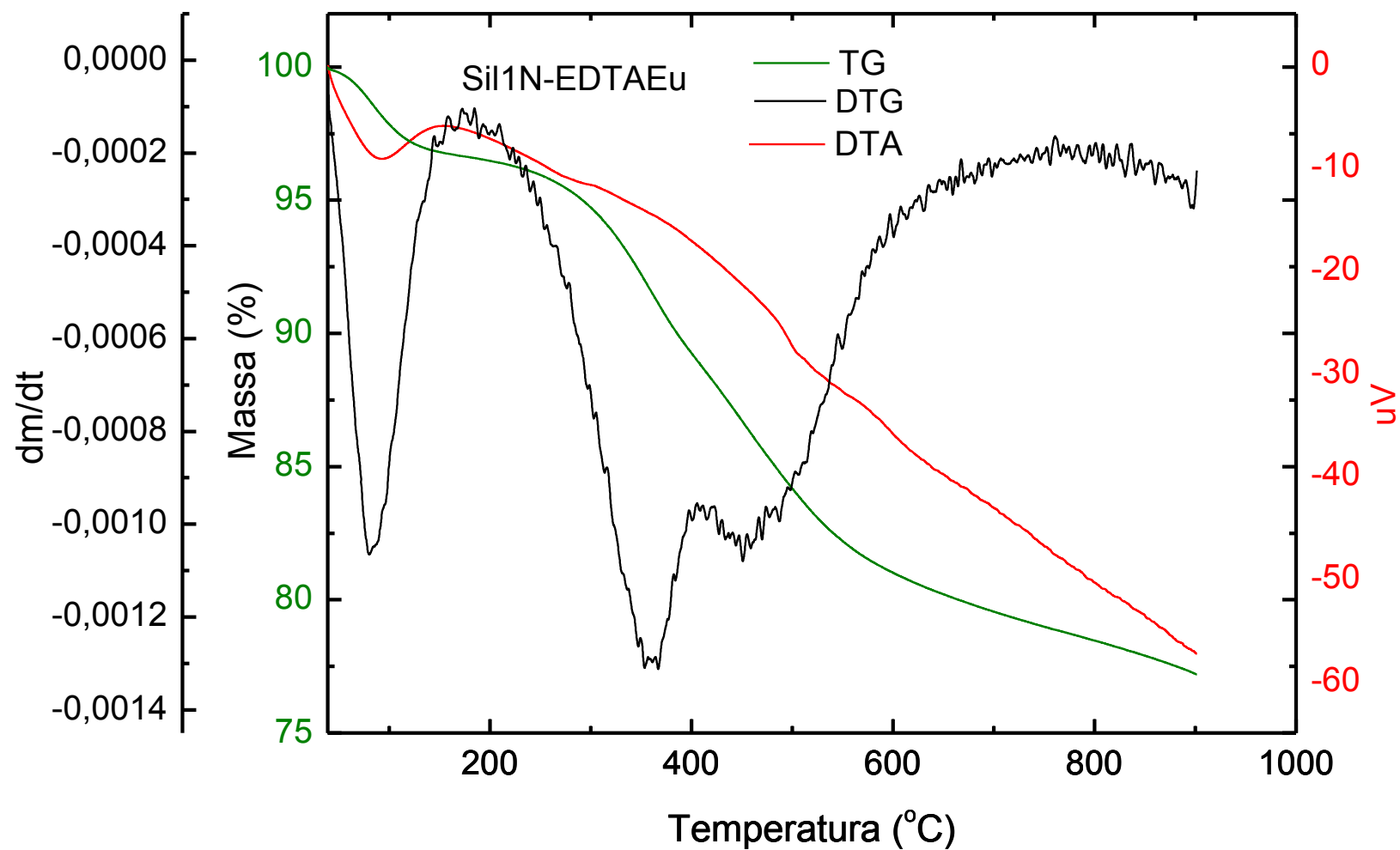


Figura A 10 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil1N-EDTAEu-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

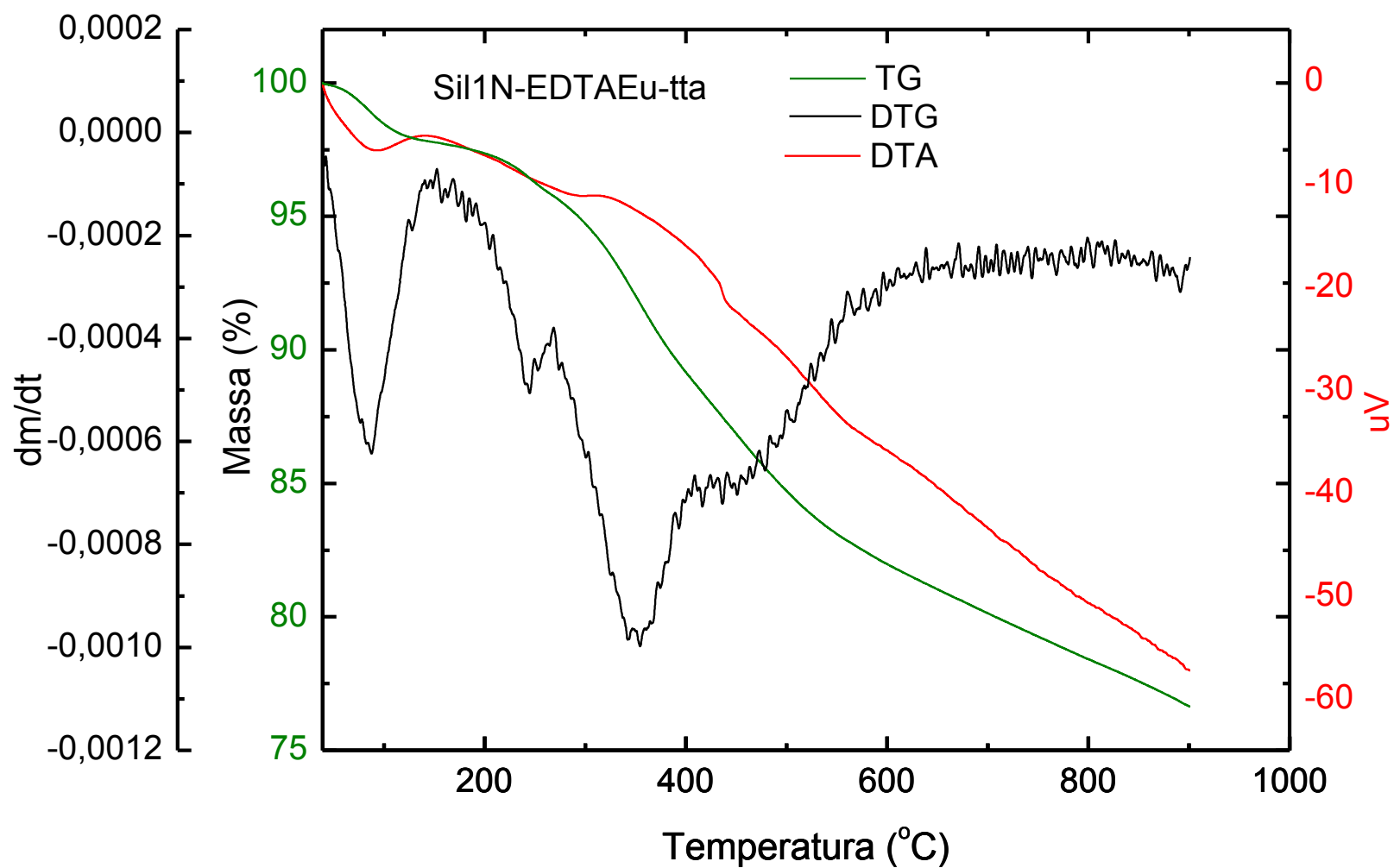


Figura A 11 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil1N-EDTAGd-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

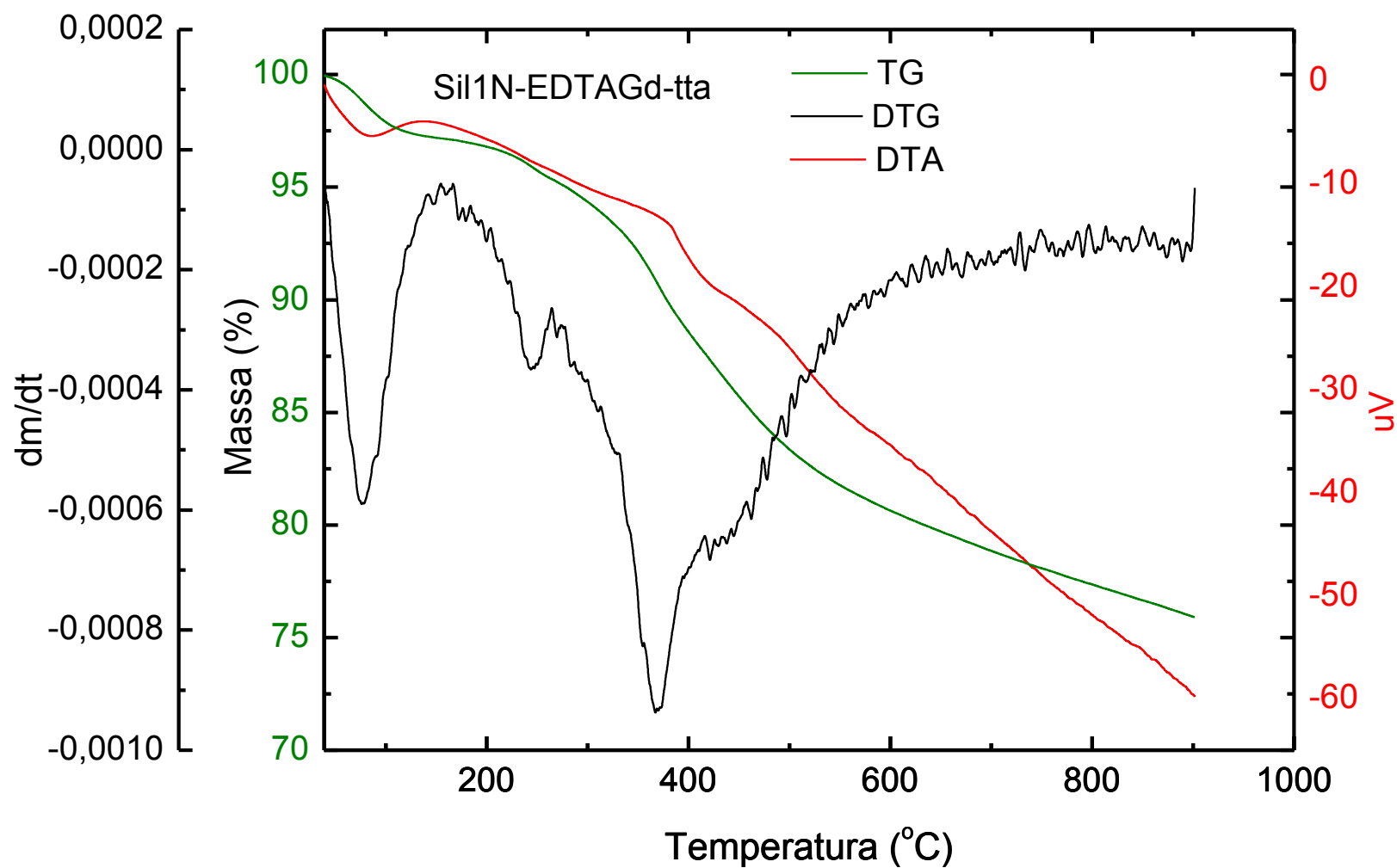


Figura A 12 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil1N-EDTATb-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

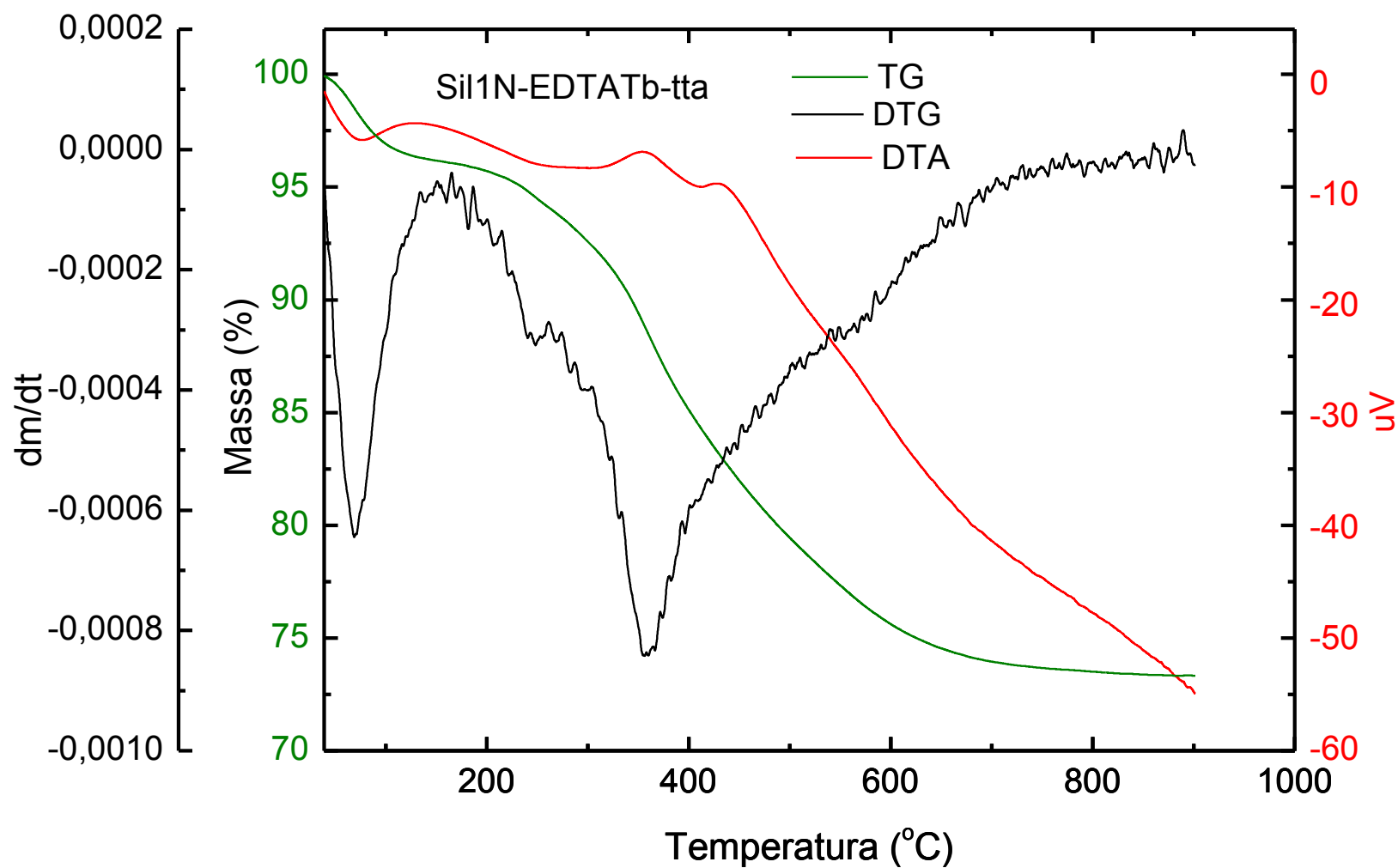


Figura A 13 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil2N, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

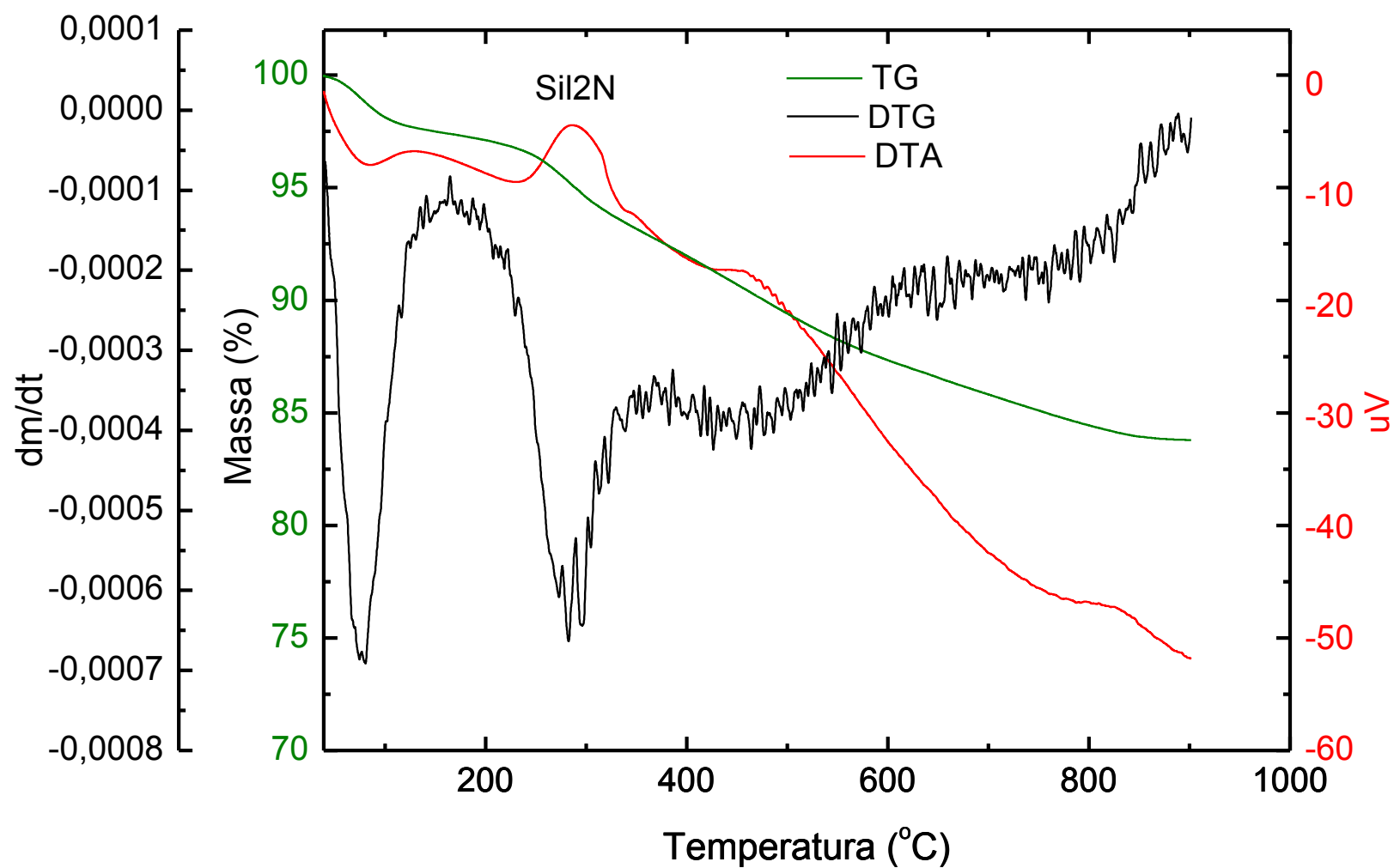




Figura A 14 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz SiI2N-EDTA, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

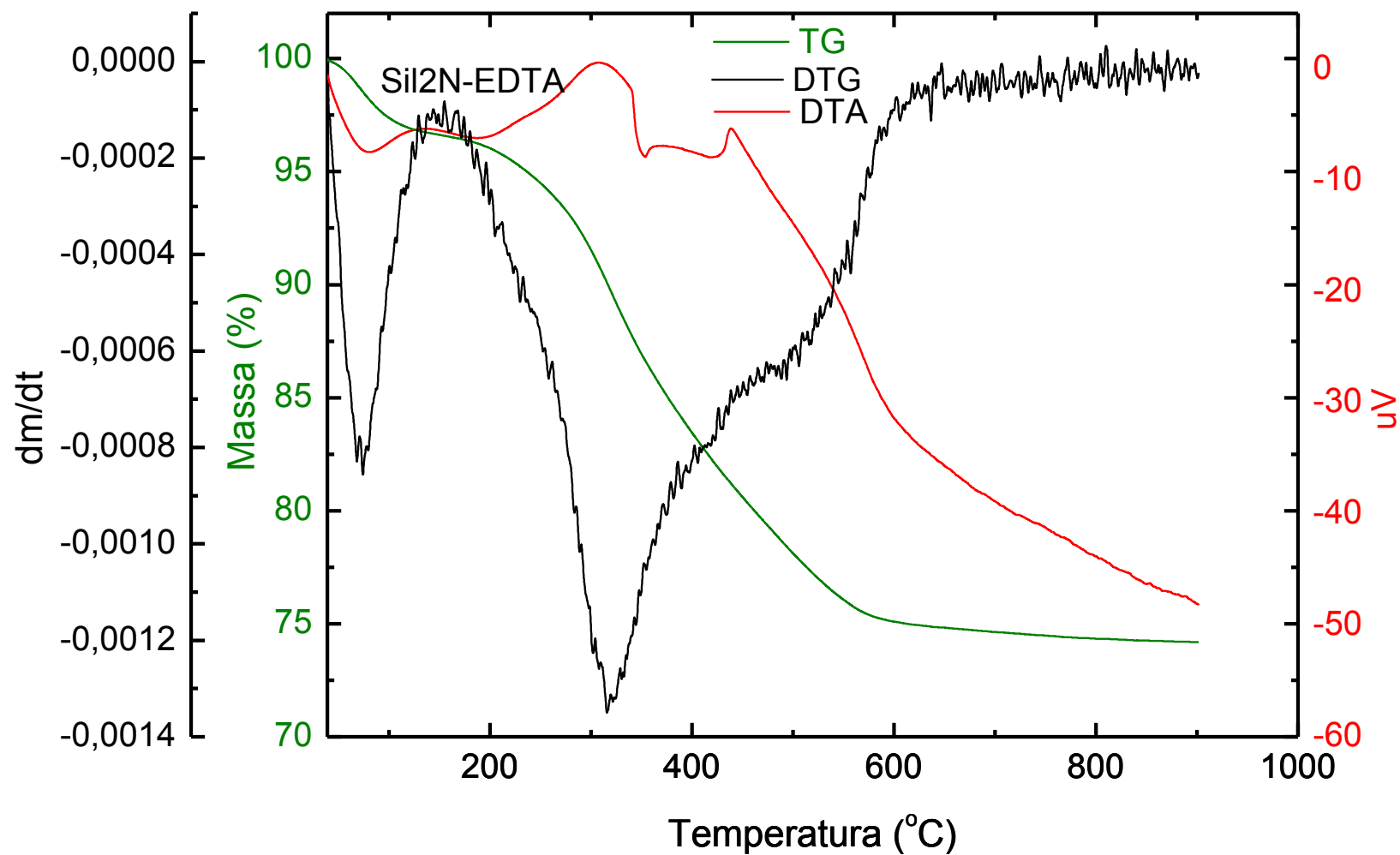


Figura A 15 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil2N-EDTAEu, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

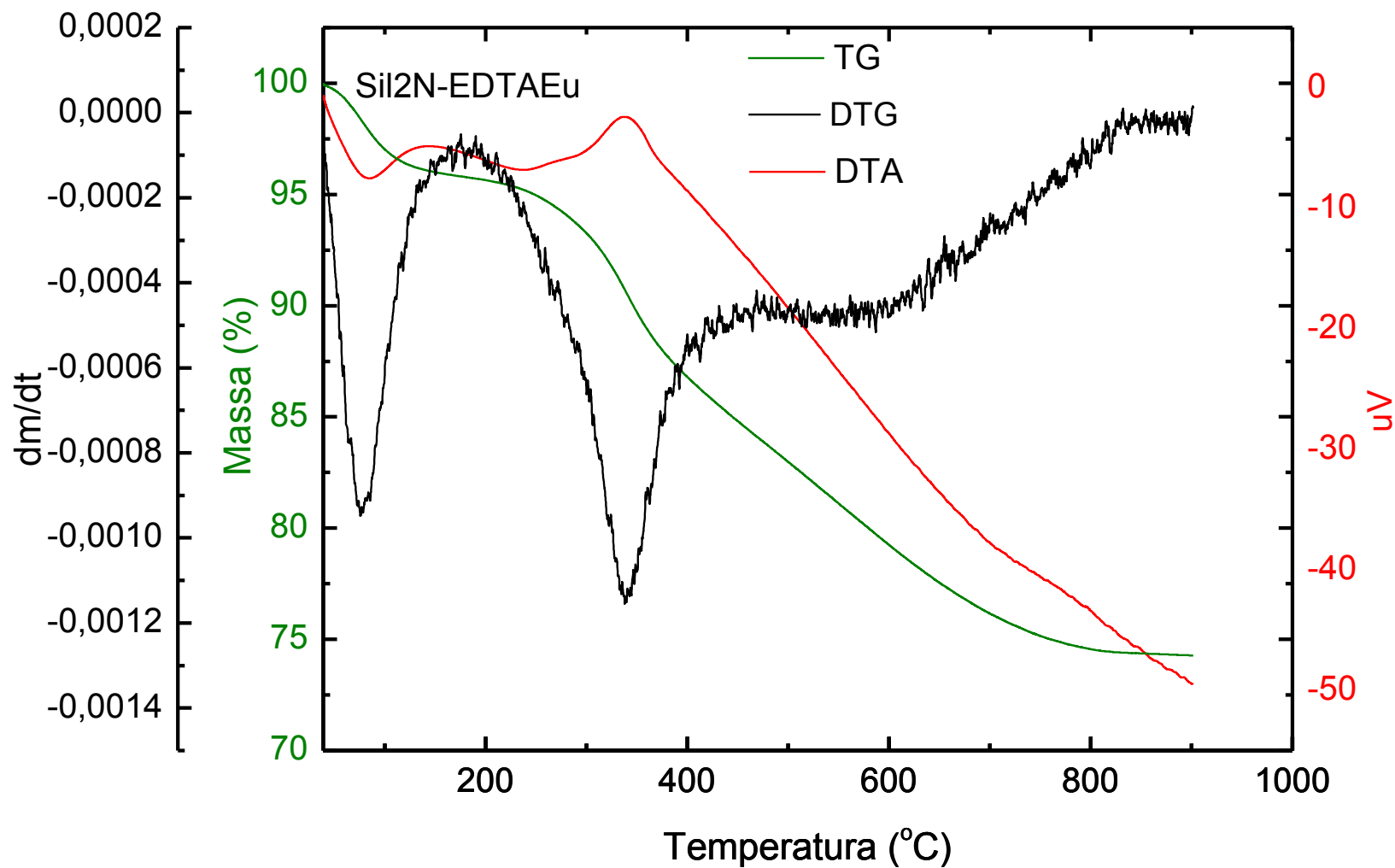


Figura A 16 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil2N-EDTAEu-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

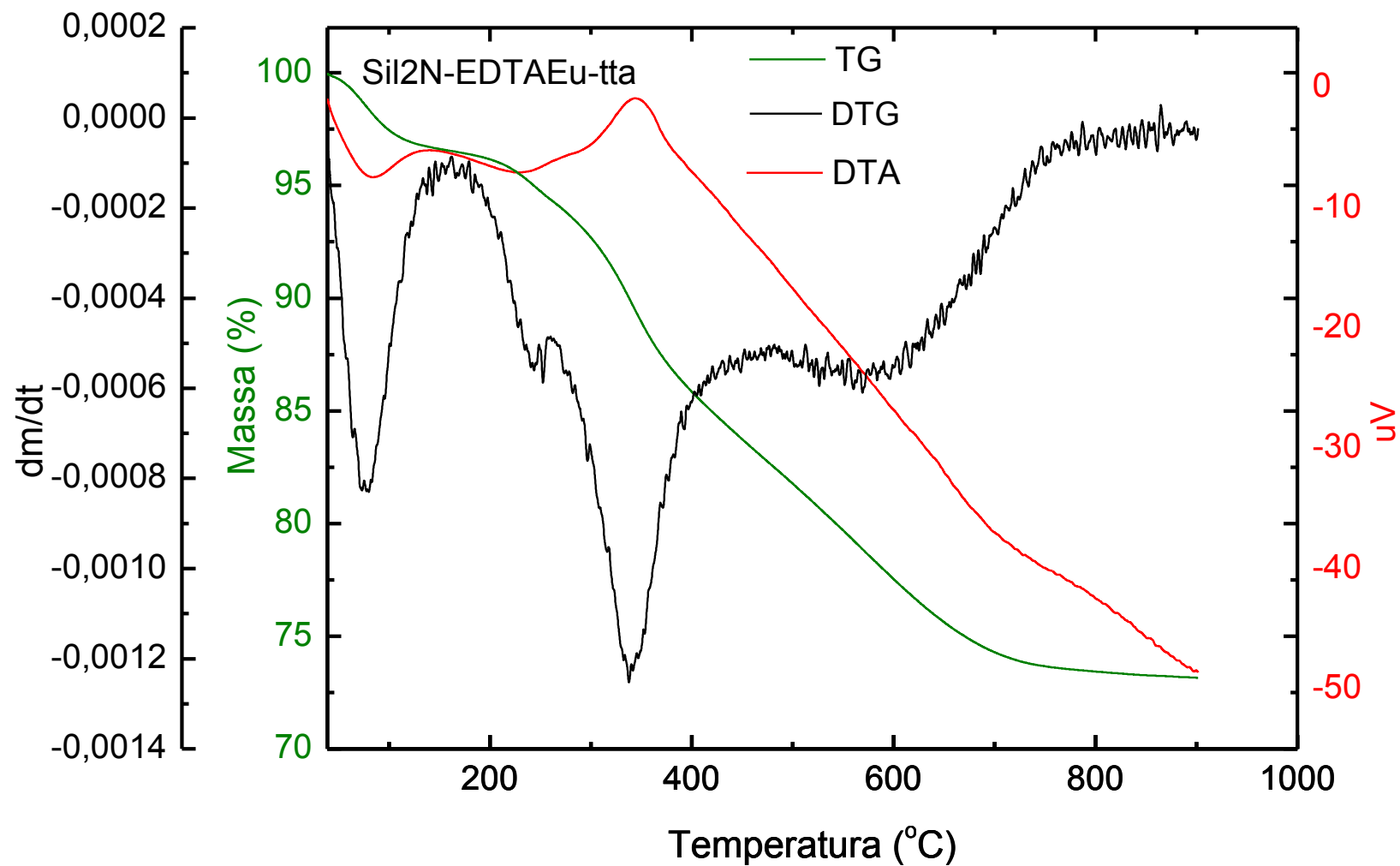


Figura A 17 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil2N-EDTAGd-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

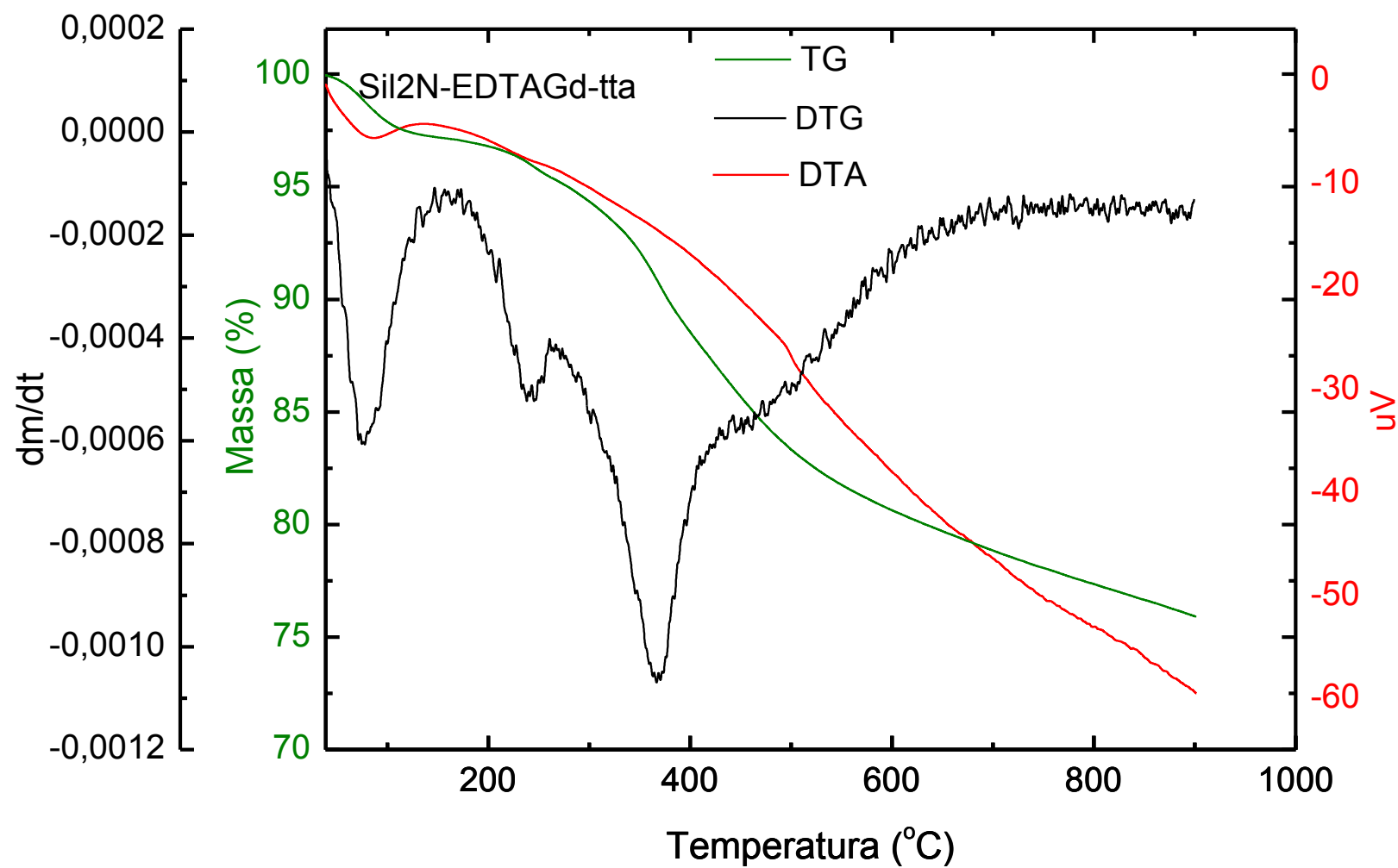


Figura A 18 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil2N-EDTATb-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

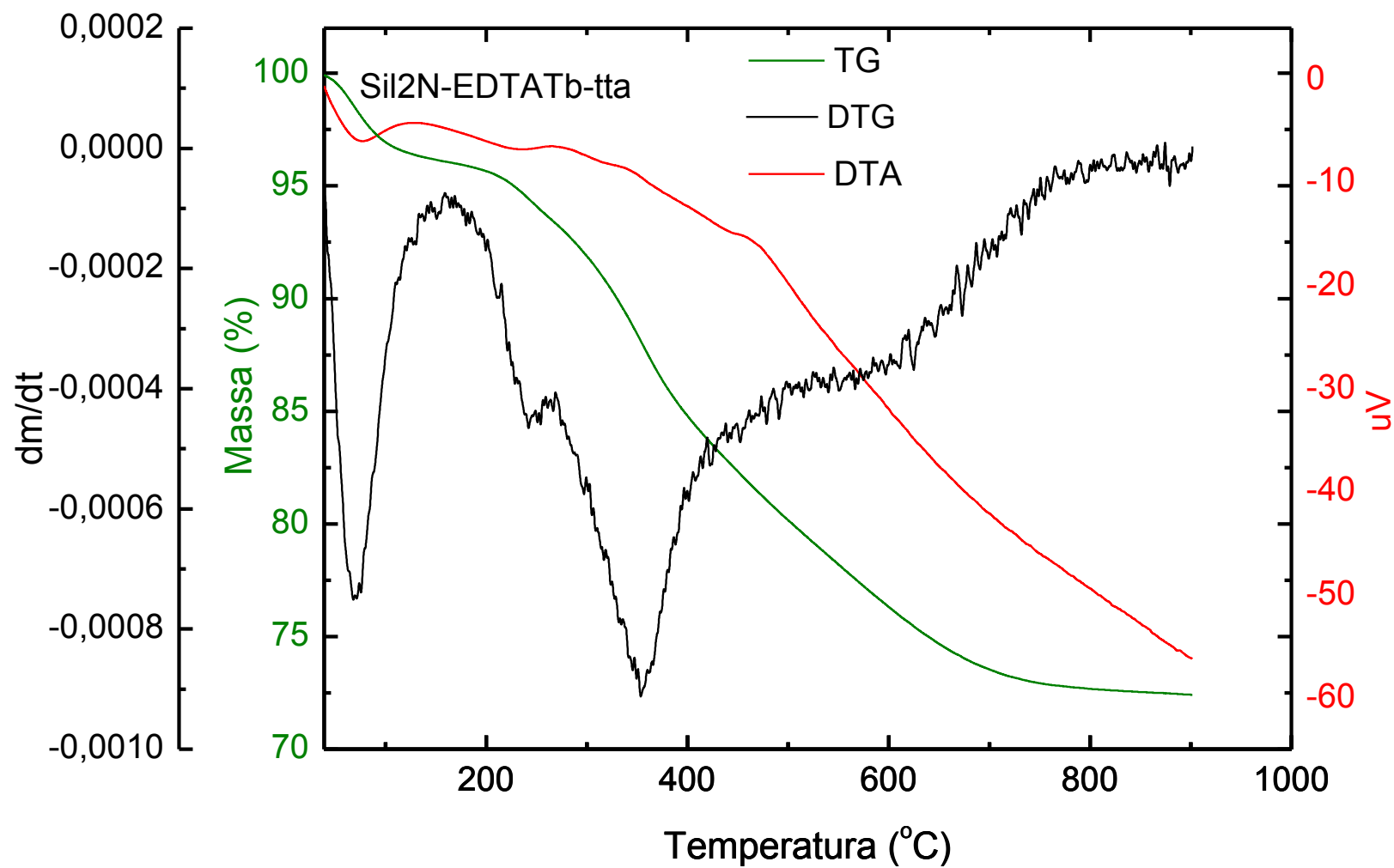


Figura A 19 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

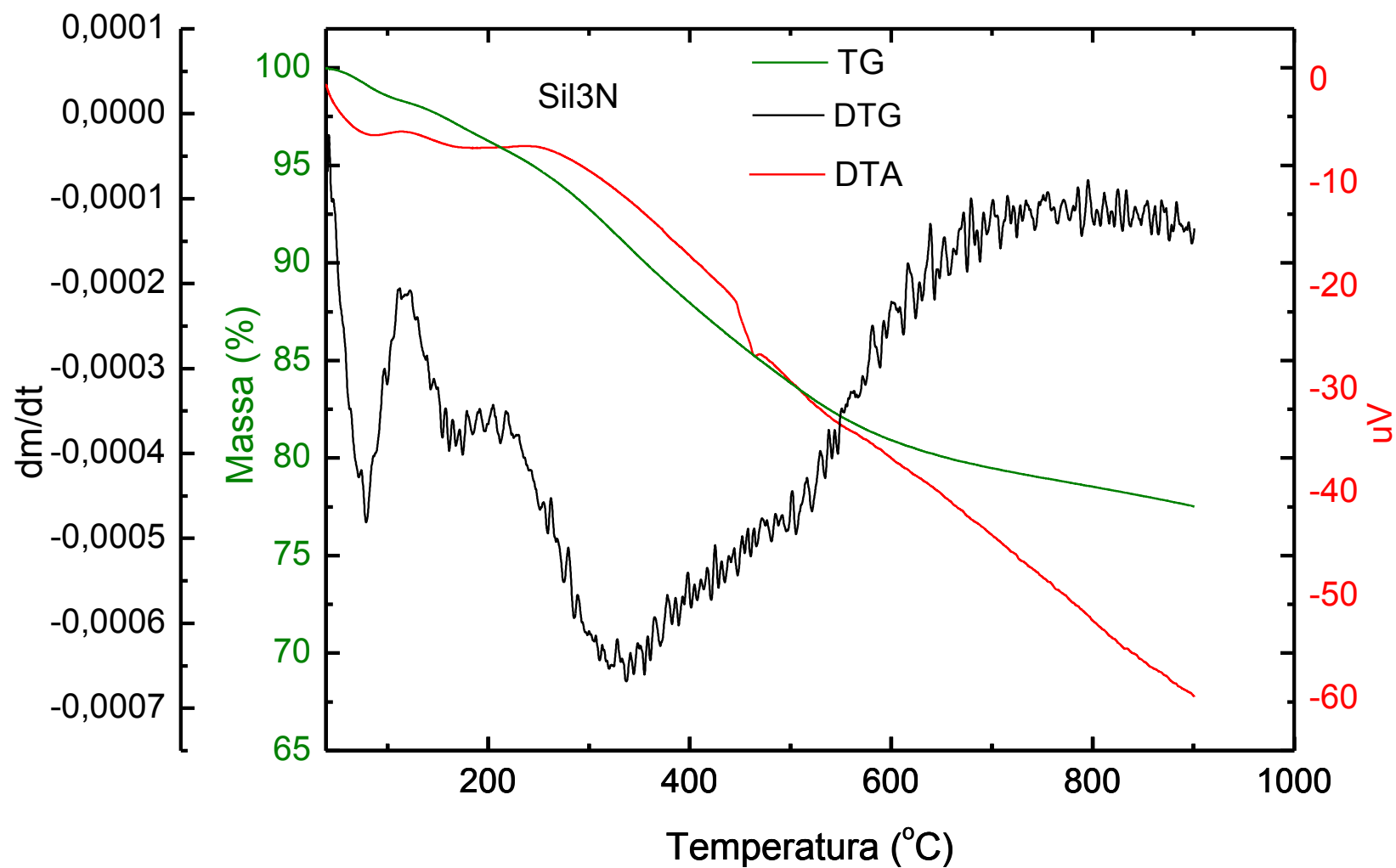


Figura A 20 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N-EDTA, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

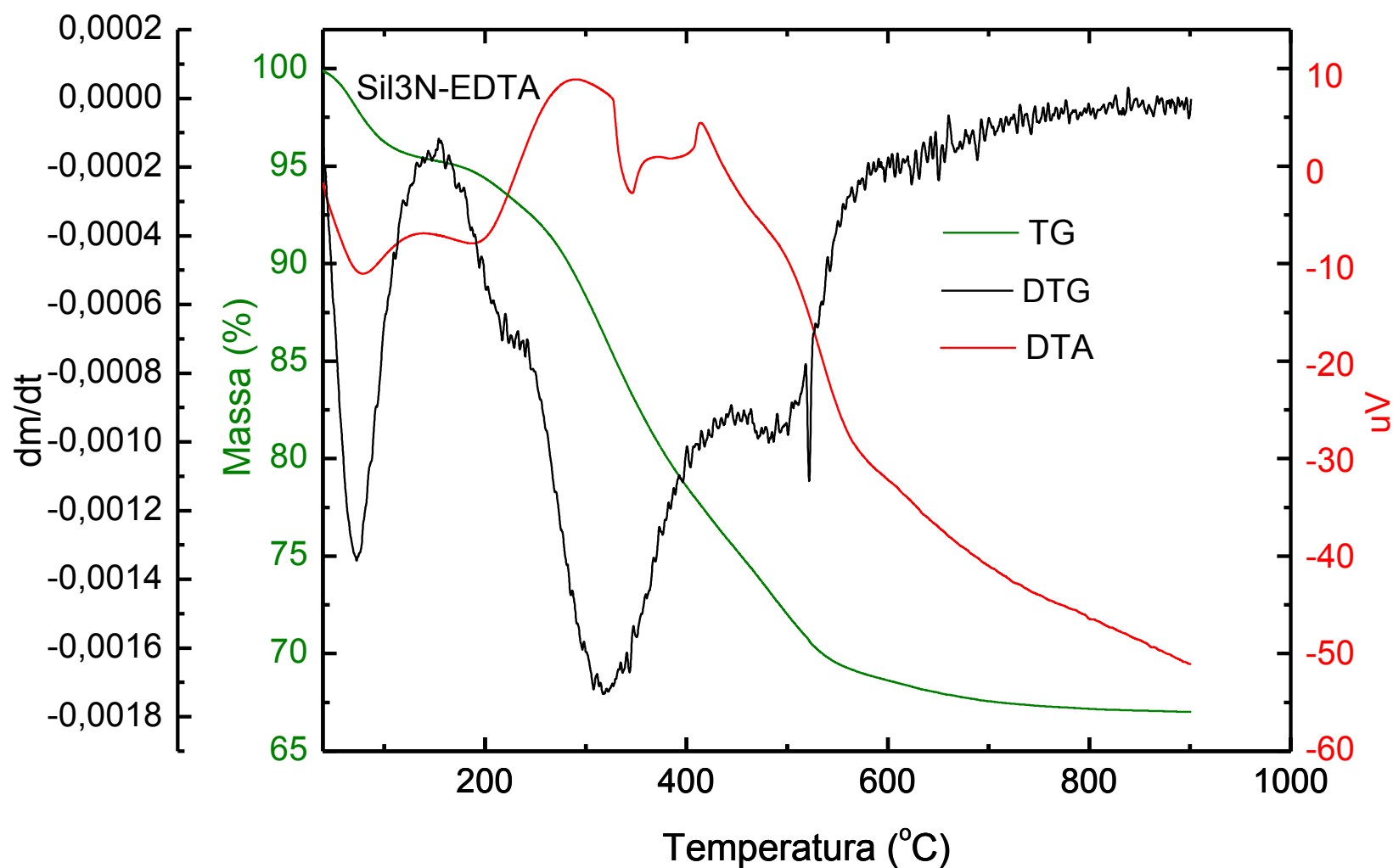


Figura A 21 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N-EDTAEu, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

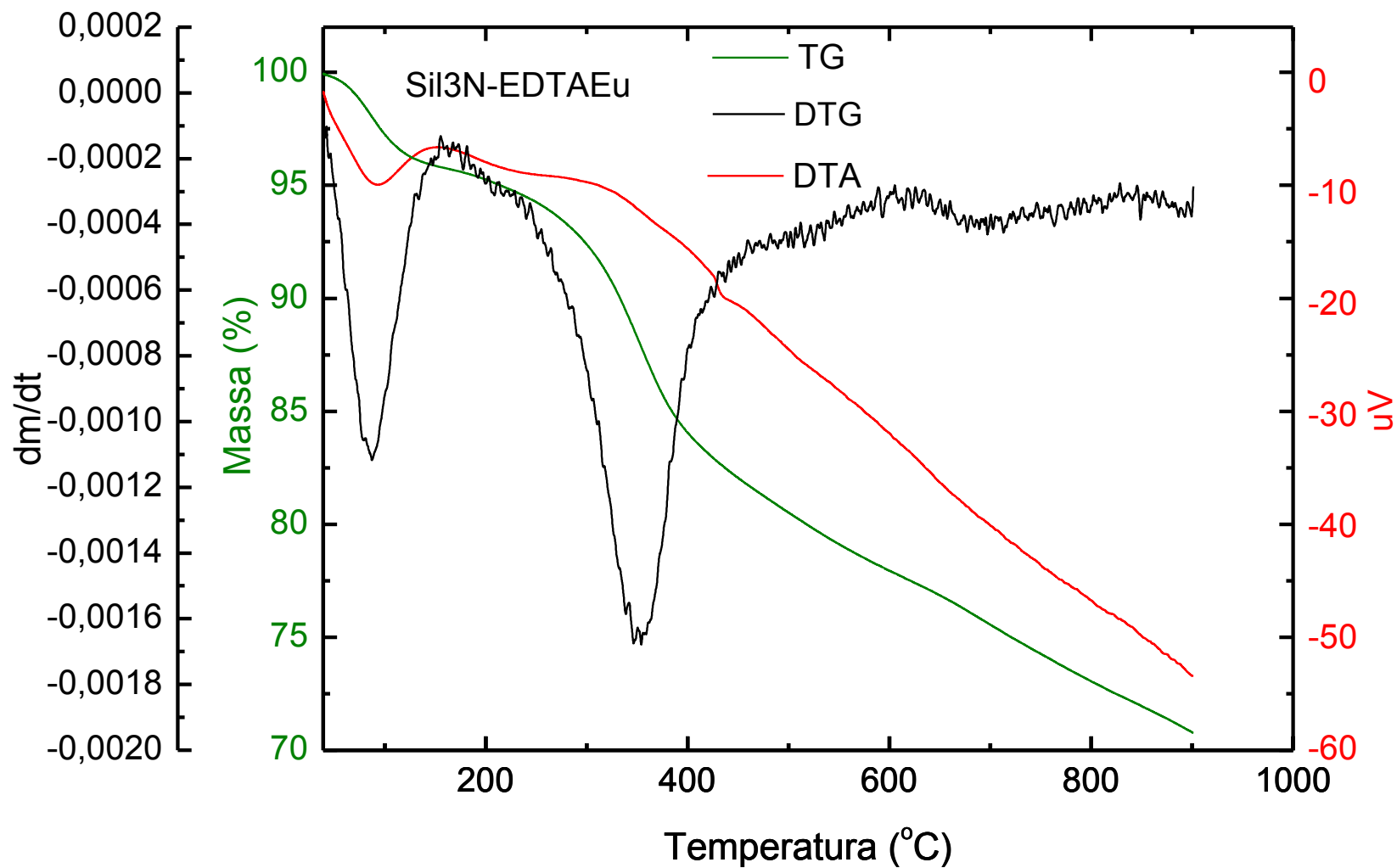




Figura A 22 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N-EDTAEu-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

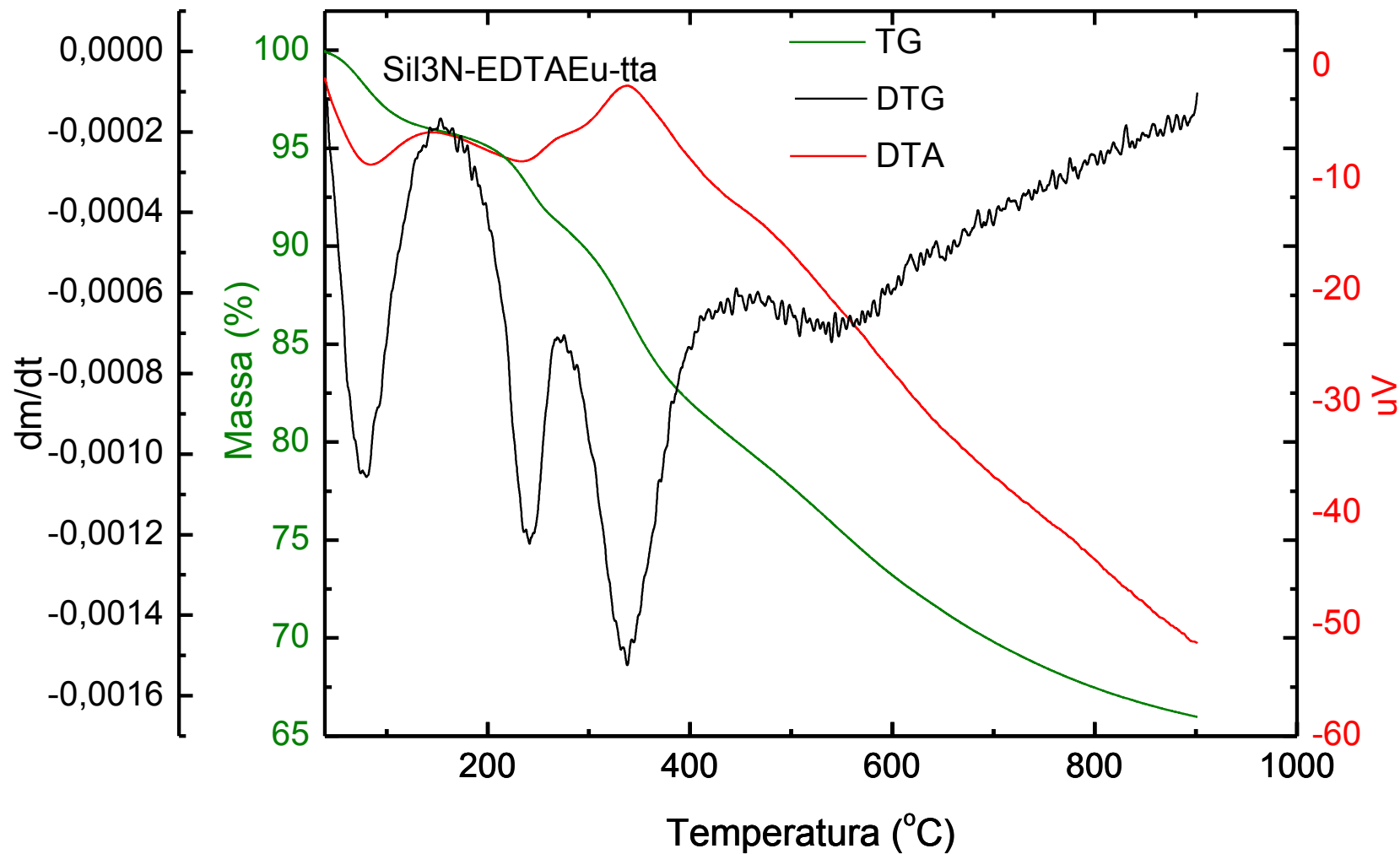


Figura A 23 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N-EDTAEu-dbm, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

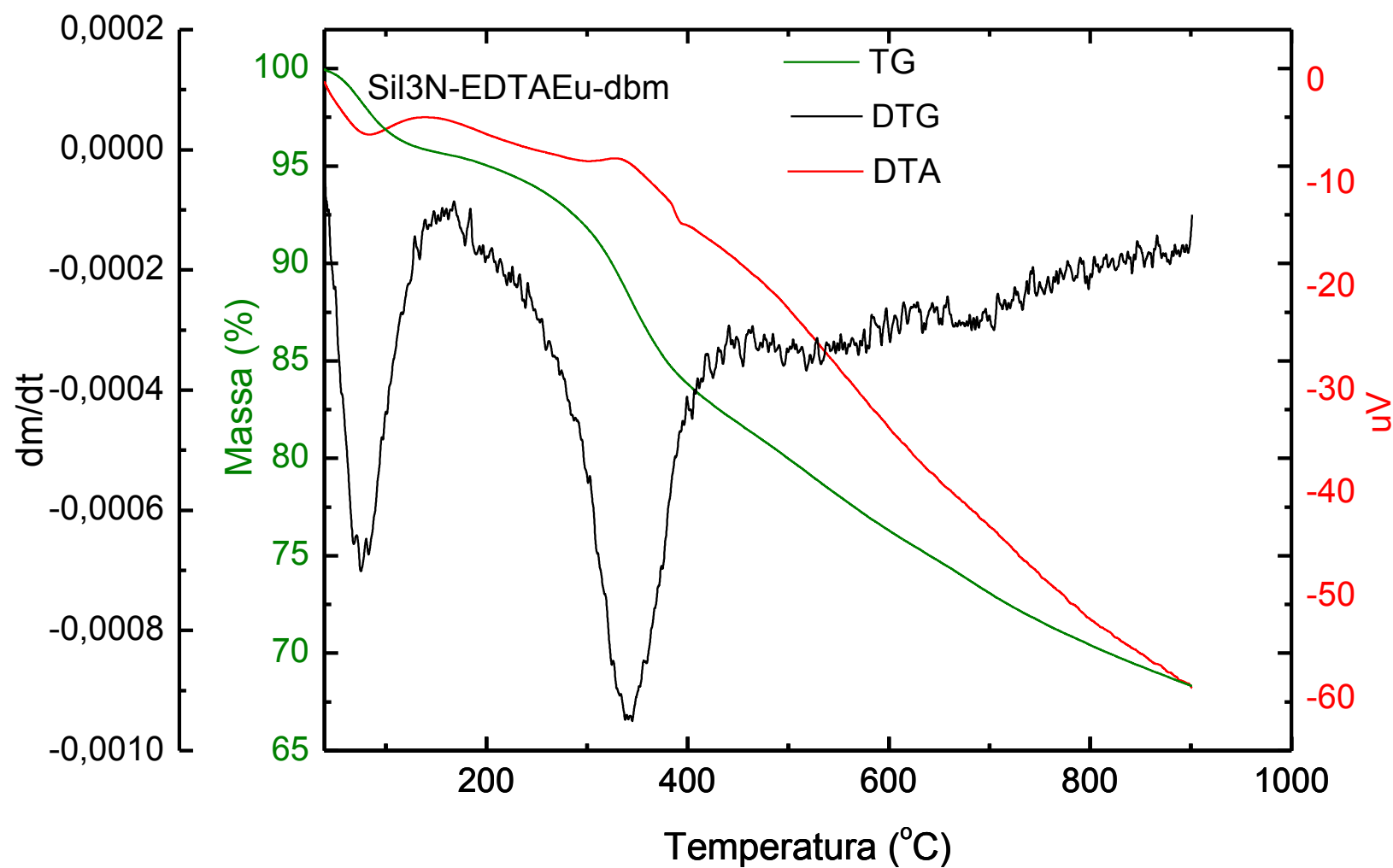


Figura A 24 - Curvas TG da matriz Sil3N-EDTAEu-tta e Sil3N-EDTAEu-dbm, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> de 50 mL/min no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

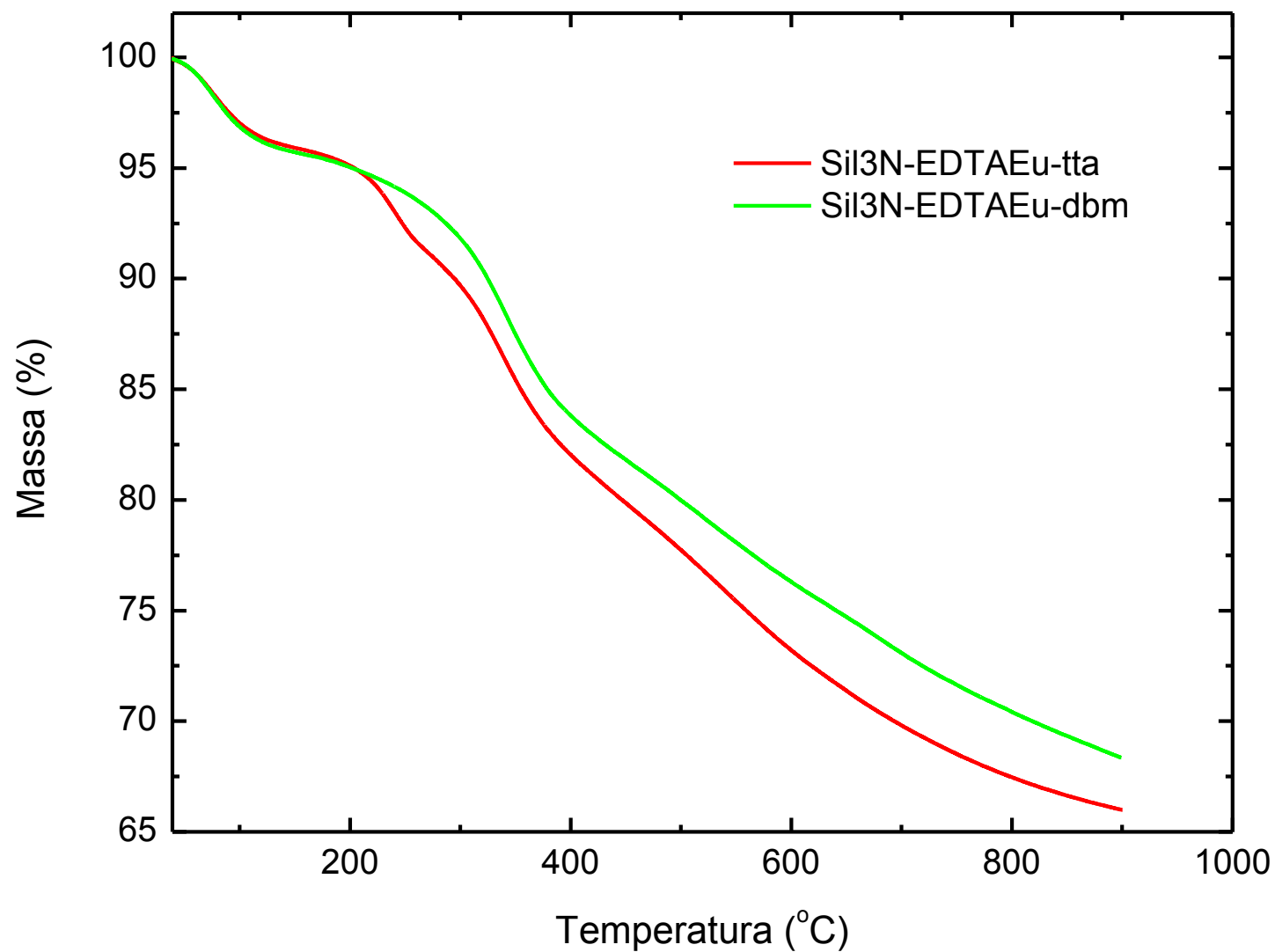


Figura A 25 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N-EDTAGd-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

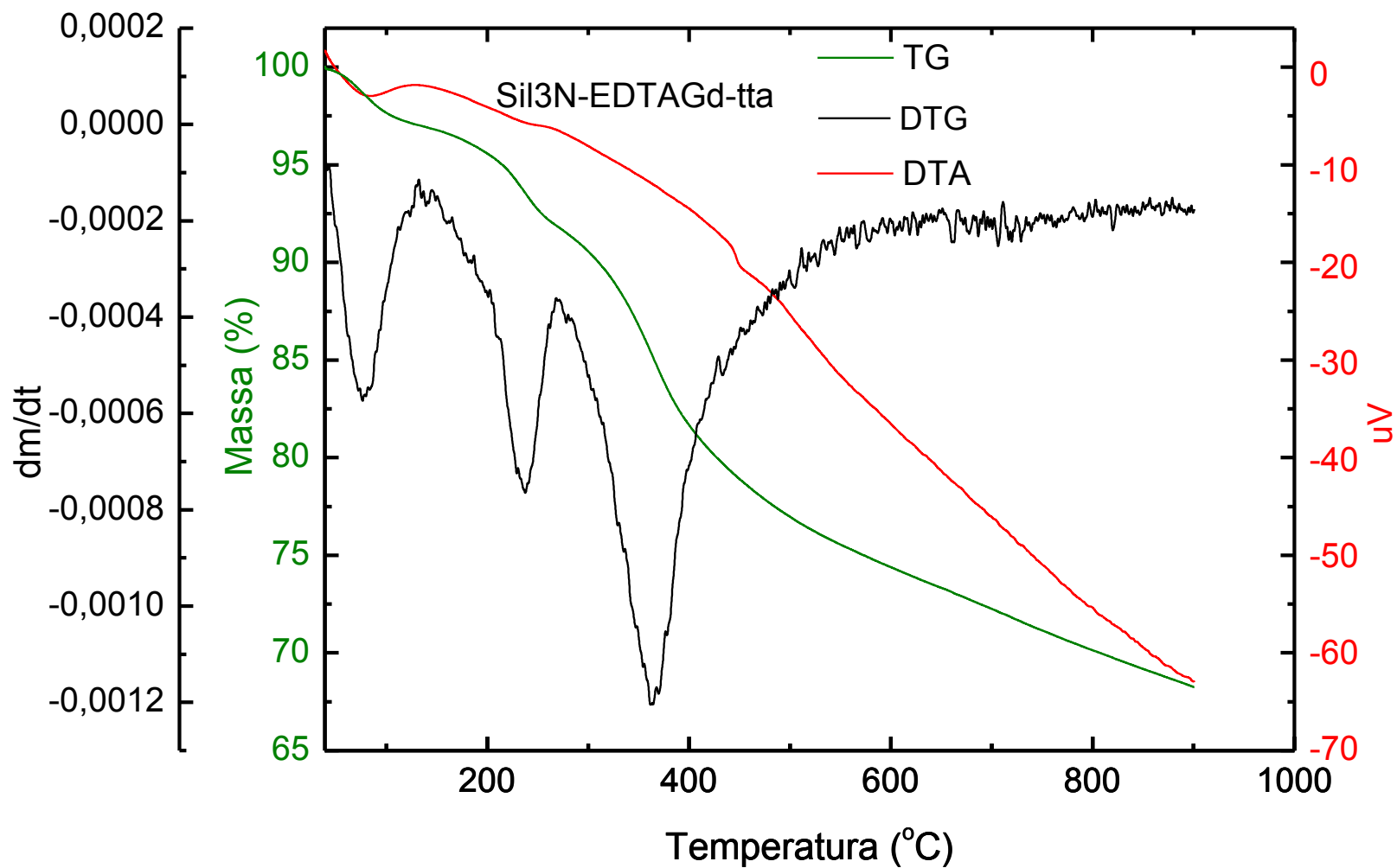


Figura A 26 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N-EDTAGd-dbm, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

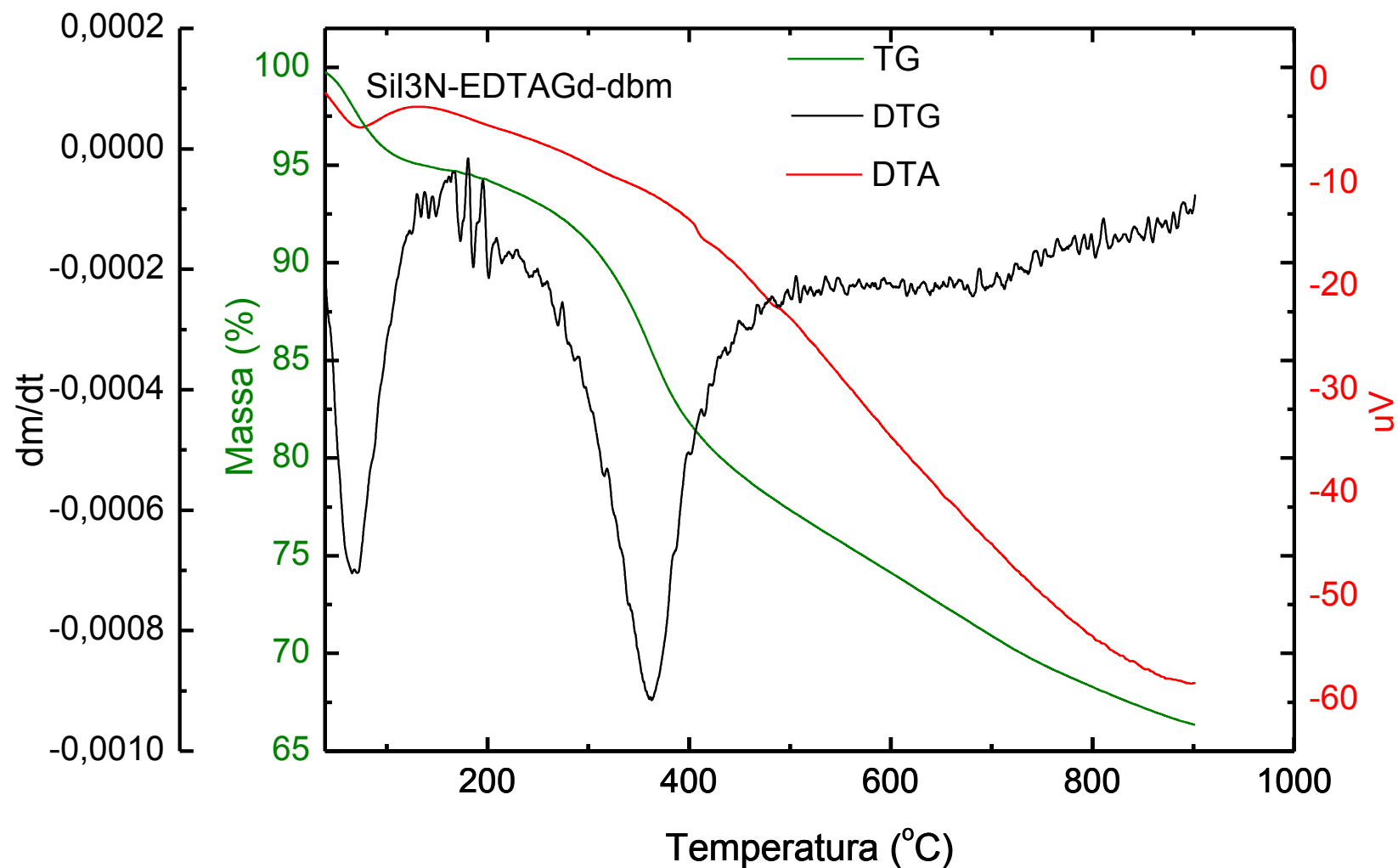


Figura A 27 - Curvas TG da matriz Sil3N-EDTAGd-tta e Sil3N-EDTAGd-dbm, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

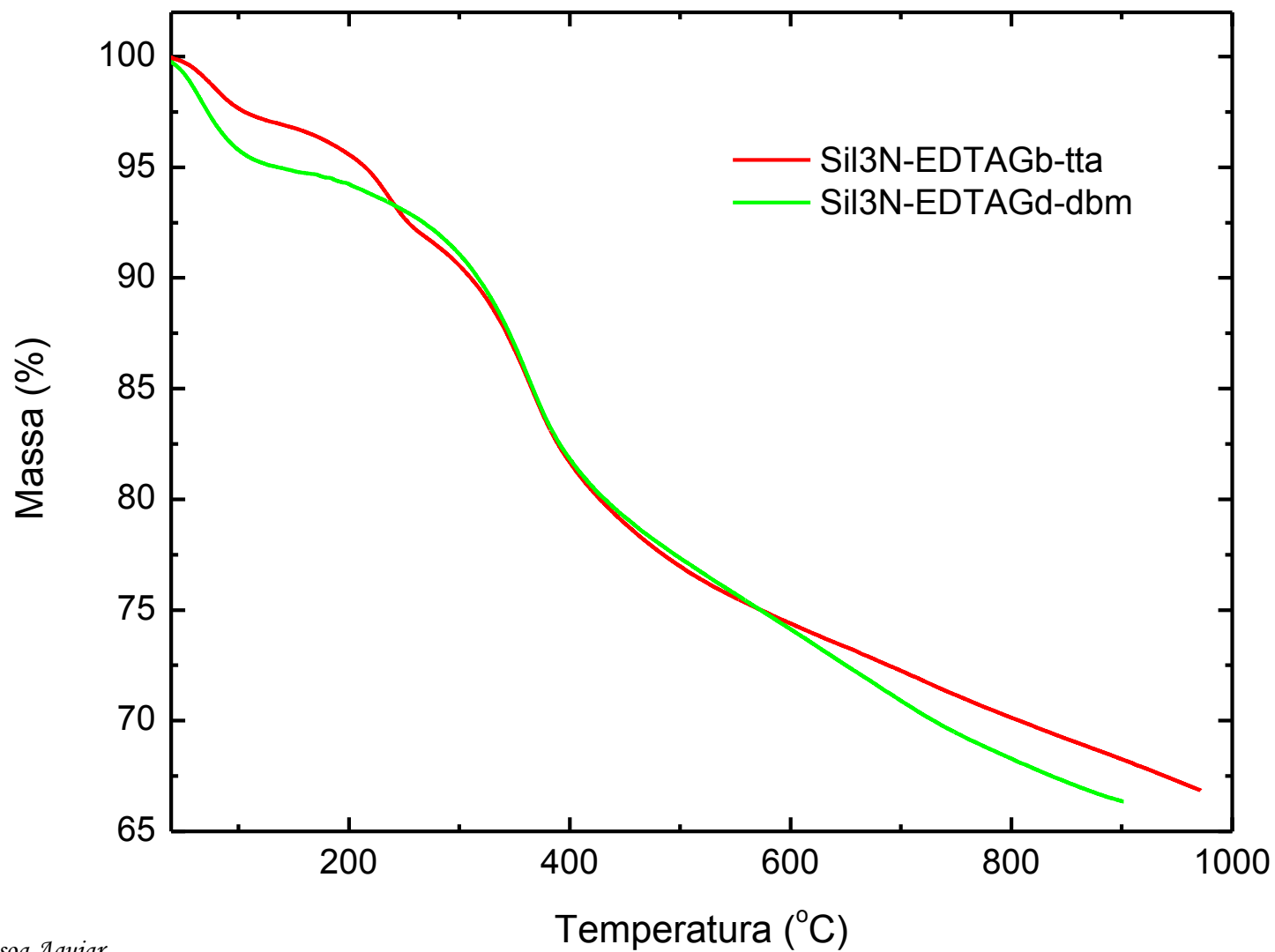


Figura A 28 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N-EDTATb-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

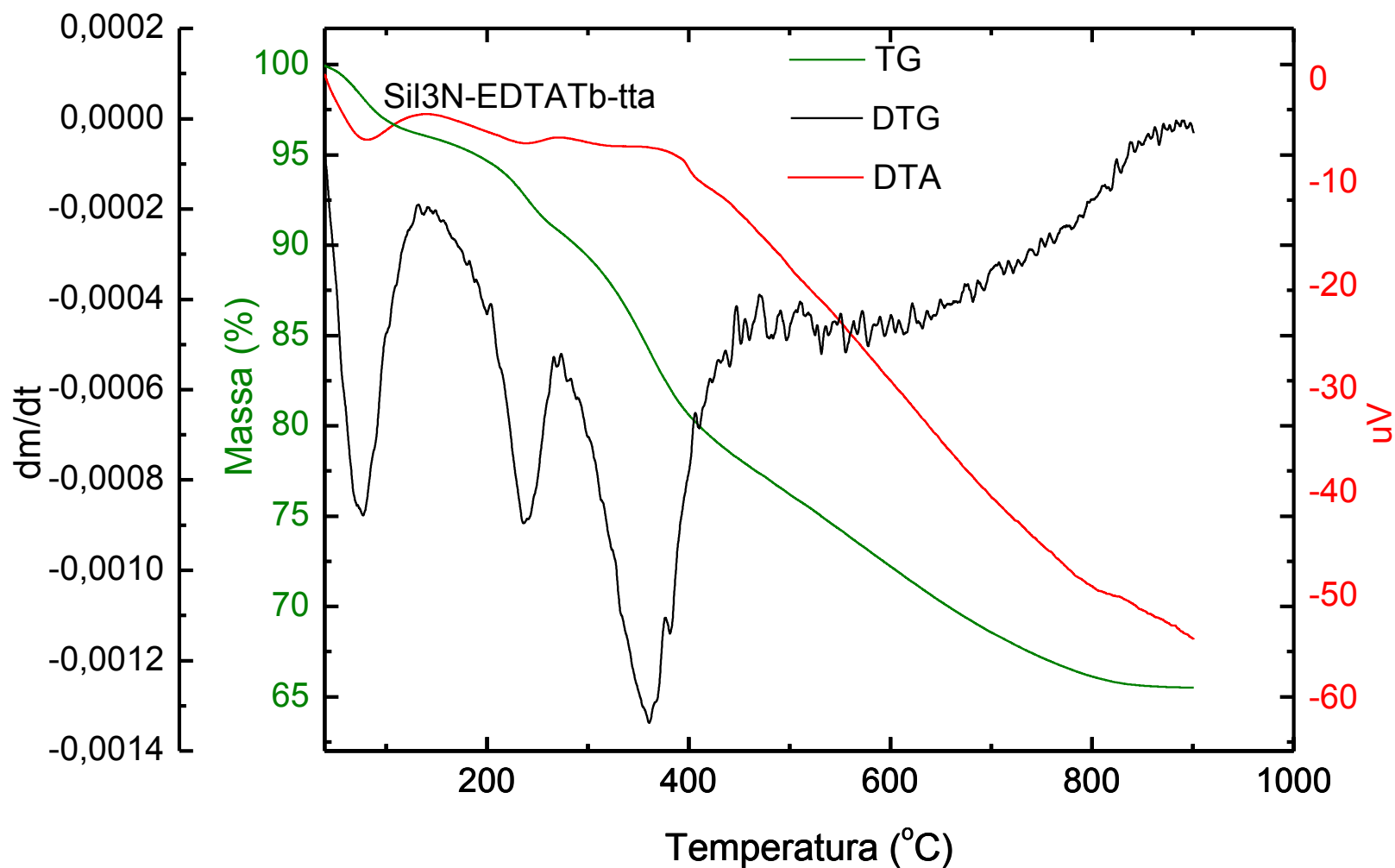


Figura A 29 - Curvas TG/DTG e DTA da matriz Sil3N-EDTATb-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

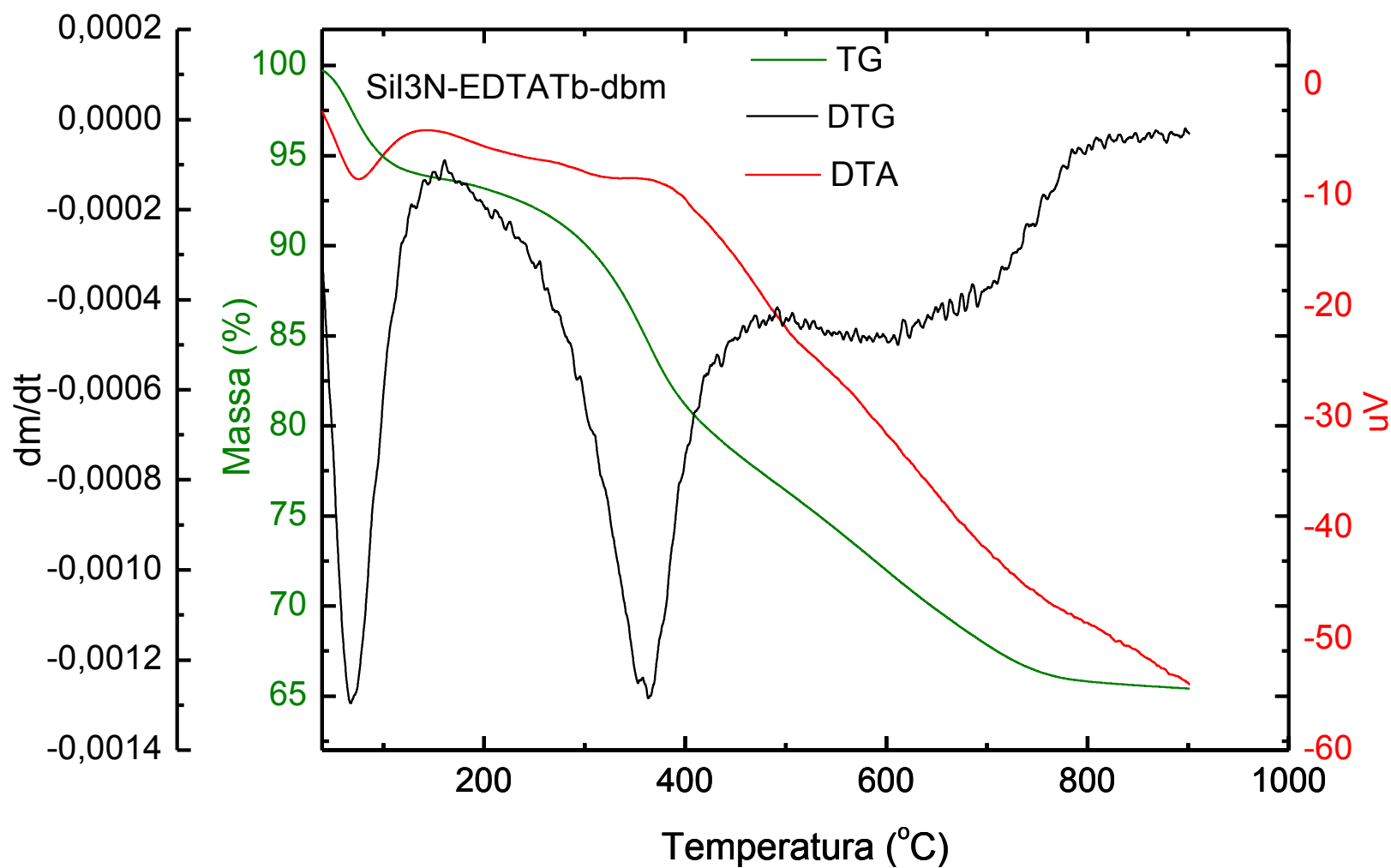




Figura A 30 - Curvas TG da matriz Sil3N-EDTATb-tta e Sil3N-EDTATb-dbm, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

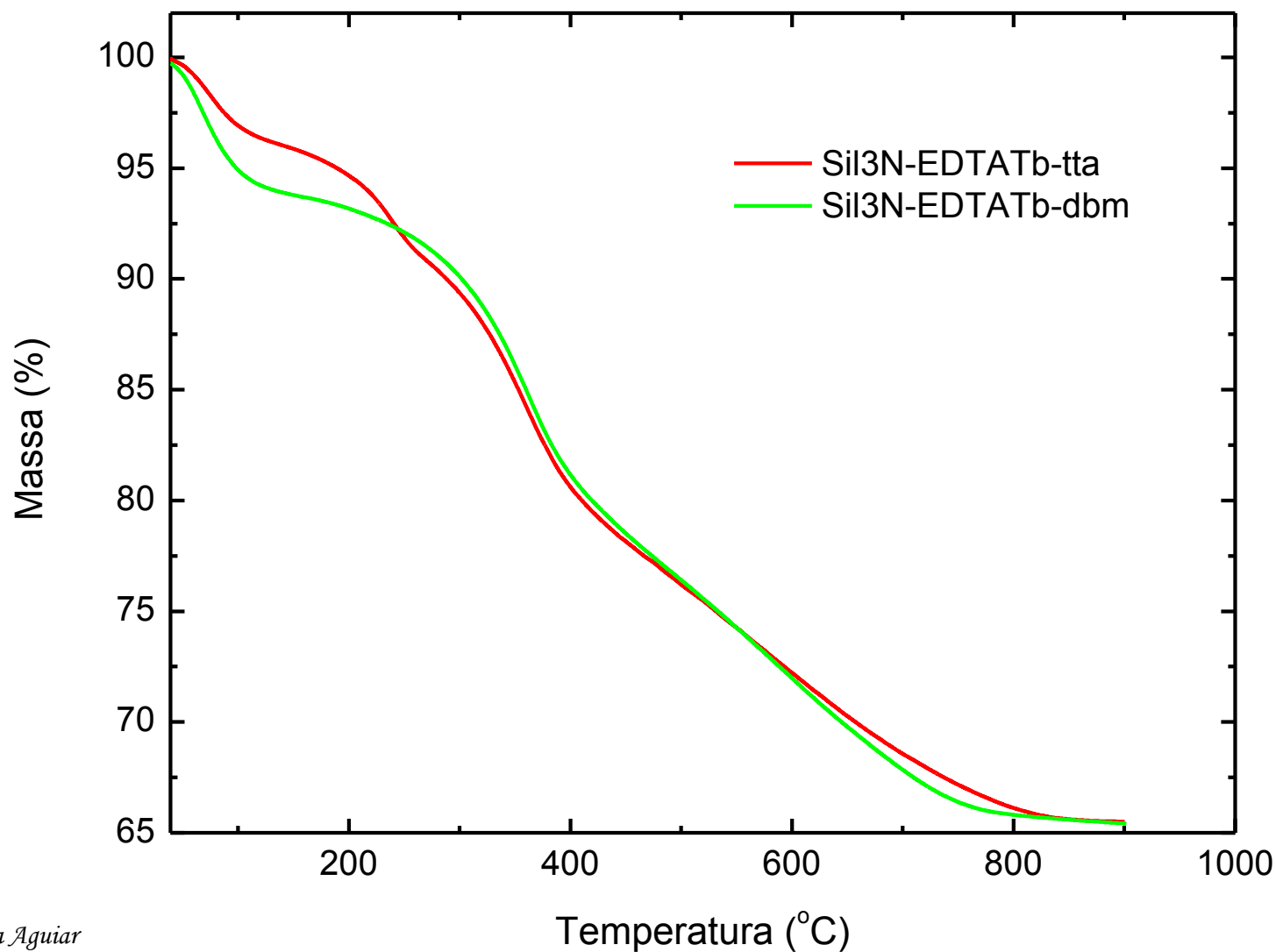


Figura A 31 - Curvas TG da matriz Sil3N-EDTAEu-tta, Sil3N-EDTATb-tta e Sil3N-EDTAGd-tta, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg

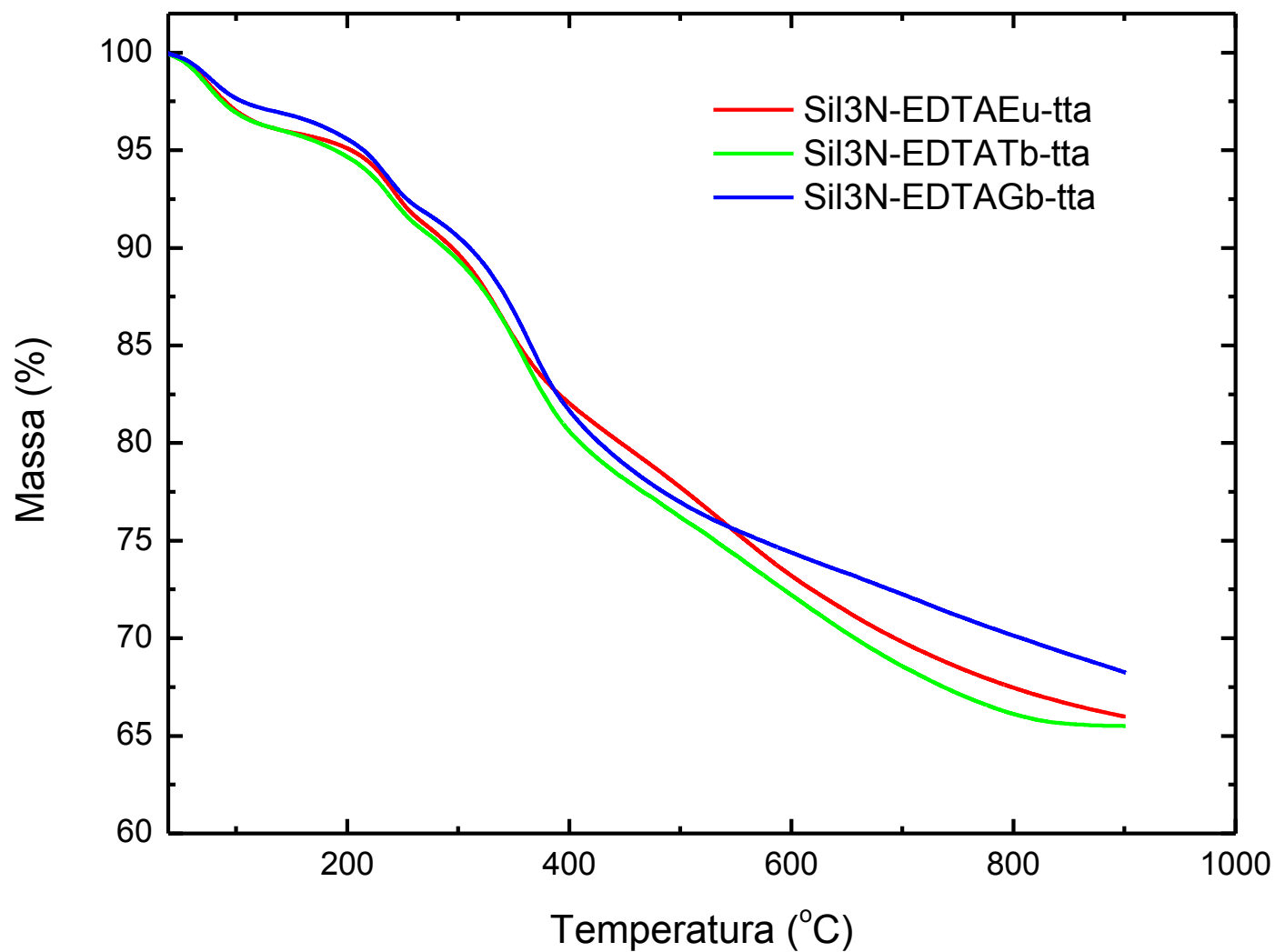
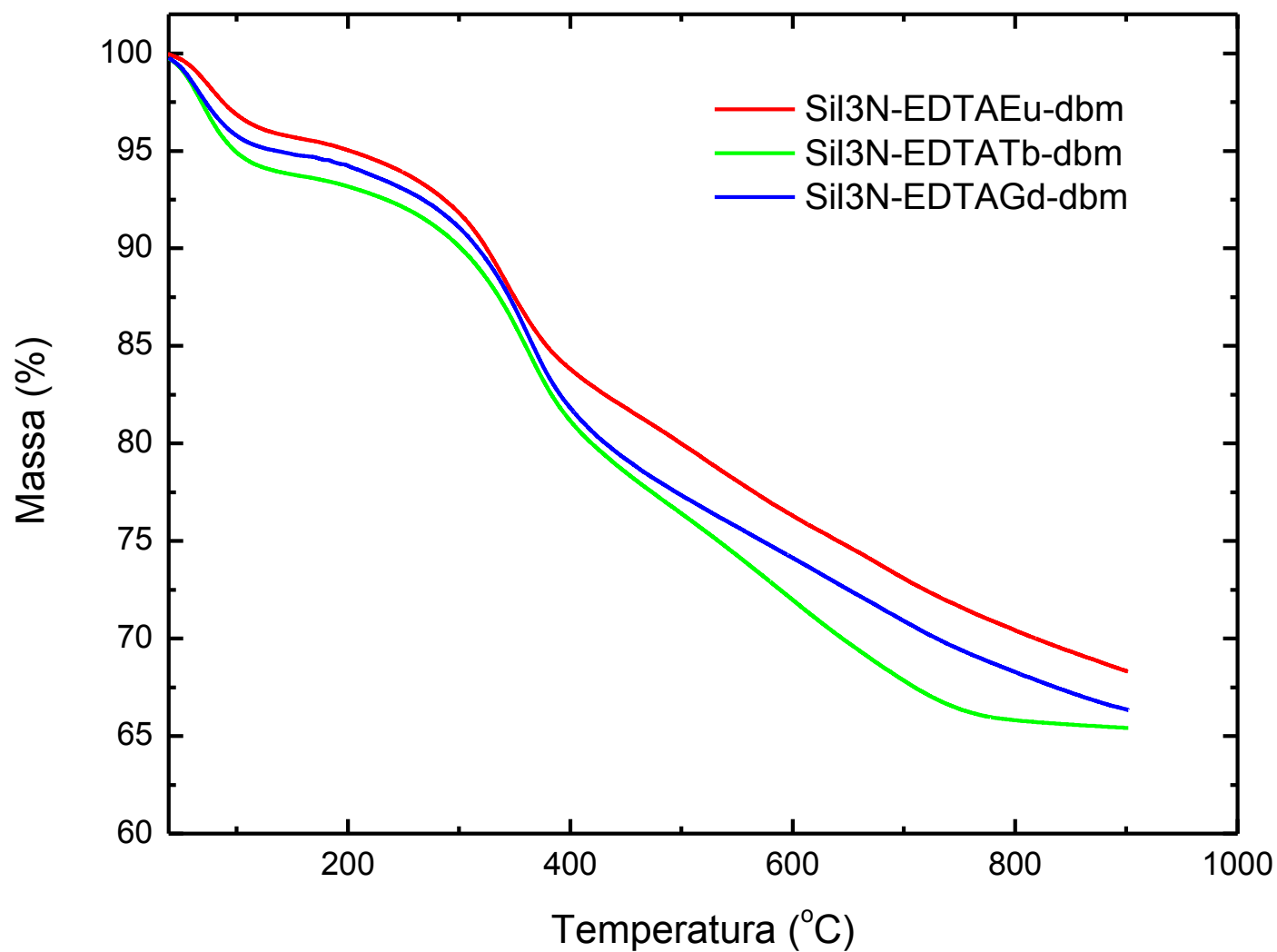


Figura A 32 - Curvas TG da matriz Sil3N-EDTAEu-dbm, Sil3N-EDTATb- dbm e Sil3N-EDTAGd- dbm, no intervalo de 39 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL/min) no porta amostra de platina com uma massa de aproximadamente de 8mg



# **ARTIGO**



# Luminescent hybrid materials functionalized with lanthanide ethylenodiaminetetraacetate complexes containing $\beta$ -diketonate as antenna ligands

Franklin P. Aguiar<sup>a</sup>, Israel F. Costa<sup>a</sup>, José Geraldo P. Espínola<sup>a</sup>, Wagner M. Faustino<sup>a</sup>, Jandeilson L. Moura<sup>a</sup>, Hermi F. Brito<sup>b</sup>, Tiago B. Paolini<sup>b</sup>, Maria Cláudia F.C. Felinto<sup>c</sup>, Ercules E.S. Teotonio<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química-Universidade Federal da Paraíba, 58051-970 João Pessoa, PB, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Química Fundamental-Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 05508-900 São Paulo, SP, Brazil

<sup>c</sup> Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares-IPEN, 05508-900 São Paulo, SP, Brazil

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 30 January 2015

Received in revised form

23 April 2015

Accepted 24 June 2015

### Keywords:

Lanthanide ions

Hybrid materials

Photoluminescence

Silica gel,  $\beta$ -diketonate

Energy transfer

## ABSTRACT

Three organic–inorganic hybrid materials based on silica gel functionalized with (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTS), [3-(2-aminoetilamino)-propil]-trimetoxissilano (DAPTS) and 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino] propiltrimetoxysilano (TAPTS) and subsequently modified with EDTA derivative were prepared by nonhomogeneous route and were then characterized. The resulting materials named SiXN-EDTA ( $X=1$  for APTS, 2 for DAPTS and 3 for TAPTS) were used to obtain new lanthanide  $\text{Ln}^{3+}$ - $\beta$ -diketonate ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ ) complexes covalently linked to the functionalized silica gel surfaces (named SiXN-EDTALn-dik, dik=tta, dbm, bzac and acac). The photophysical properties of the new luminescent materials were investigated and compared with those with similar system presenting water molecules coordinated to the lanthanide ions, SiXN-EDTALn- $\text{H}_2\text{O}$ . The SiXN-EDTAEu-dik and SiXN-EDTATb-dik systems displayed characteristic red and green luminescence when excited by UV radiation. Furthermore, the quantitative results showed that the emission quantum efficiency ( $\eta$ ), experimental intensity parameters  $\Omega_2$  and  $\Omega_4$ , and Einstein's emission coefficient ( $A_{0j}$ ) of the SiXN-EDTAEu-dik materials were largely dependent on the ligands. Based on the luminescence data, the most efficient intramolecular energy transfer processes were found to the SiXN-EDTAEu-dik (dik: tta and dbm) and SiXN-EDTATb-acac materials, which exhibited more pure emission colors. These materials are promising red and green phosphors, respectively.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In past few years, tremendous interest in the field of material science has been motivated by the development of new compounds that satisfy not only the demands for new and innovative technologies, but also that are consistent with environmental values increasingly required by modern society. In this scenario, the organic–inorganic hybrid materials have achieved a prominent position due to their extensive potential for applications in medical, photochromic, photonics, electronics, catalysis, sensors, biology, environmental, and among others fields [1–6]. Furthermore, the synergistic coupling between organic and inorganic systems at

the molecular scale may go beyond the simple addition and improvement of the properties, but it is possible to obtain novel functional hybrid materials exhibiting new properties.

Among the hybrid organic–inorganic materials, much attention has been aimed to the luminescent systems in particularly those ones based on trivalent lanthanide ions ( $\text{Ln}^{3+}$ ). The recent impacts in this area have been reported in a number of critical reviews ranging from the synthesis strategies and photophysical properties to applications [7–11]. These metal ions are well known by their unique spectroscopic and magnetic properties that are derived from the intrinsic peculiarity of the  $[\text{Xe}]4f^N$  electronic configuration, where  $N=1-14$ . Many of the photophysical (narrow absorption and emission bands) and chemical (predominant ionic bonds) properties are consequences of the shielding effect of the 4f electrons from chemical environment by the 5s<sup>2</sup> and 5p<sup>6</sup> electrons. These ligand field interactions relax the parity forbidden nature of the intraconfigurational-4f<sup>N</sup> transitions only weakly, resulting in

\* Corresponding author. Tel.: +55 83 3216 7591; fax: +55 83 3216 7437.

E-mail addresses: [teotonioees@quimica.ufpb.br](mailto:teotonioees@quimica.ufpb.br), [ercteot@gmail.com](mailto:ercteot@gmail.com) (E.E.S. Teotonio).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.038>

0022-2313/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

absorption bands with strength oscillator values in the order of  $10^{-6}$ . However, in order to obtain highly luminescent lanthanide compounds taking advantages of the other spectroscopic properties of the  $\text{Ln}^{3+}$  ions (narrow bandwidth, long-lived emission, etc), the low absorption intrinsic of the  $4f^N$  transition has been overcome by the “antenna effect”, in which chromophore ligands absorb the excitation energy and transfer it to the  $\text{Ln}^{3+}$  ion. Consequently, the resulting materials may exhibit high values of luminescence quantum yields [12–14].

In order to prepare organic–inorganic hybrids immobilized lanthanide complexes based on silica gel, different synthetic strategies such as physical doping, sol–gel and postsynthetic methods have been used. In the first case, the luminescent complexes are either introduced into a host mesoporous material or simply impregnated on silica gel surface [15]. However, this method presents the disadvantages of nonhomogeneous distribution and leaching of the complexes when the hybrid system is washed with solvents. In the sol–gel method, the lanthanide ions may be directly incorporated in the system in which hydrolysis of metallic alkoxides without organic group are performed. In another sol–gel path, the silylating agent is previously modified with the functional ligand group that is followed by the polycondensation stage. The advantages of sol–gel methods are low-cost and the possibility to obtain transparent films or monoliths. On the other hand, in the postsynthesis method silica gel surface is firstly functionalized with the silylating agent resulting in hybrid materials which undergo subsequent immobilization reaction with ligand molecules. Only after that, either the lanthanide ions or their complexes are adsorbed on the organically modified surface, obtaining luminescent coordination compounds covalently linked on the inorganic system. This method presents the advantage of providing more homogenous ligand sites for the central metal ions. In a general mode, it has been also demonstrated that both nature of the silylating agents and the supporting materials modify the metal ion adsorption capacity on the surface of the hybrid materials [16].

Luminescent hybrid materials based on functionalized aminopolycarboxylate ligands have gained attention mainly due to higher stability of their metal transition and trivalent lanthanide complexes on the solid surface. In this vein, ethylenediaminetetraacetate (EDTA) and diethylenetriaminepentaacetate (DTPA) derivate ligands have received particular attention. These ligands have been immobilized on both organic (chitosan, polyamine composites, polystyrene, etc) [17–21] and inorganic [22–27] supports by using different preparation routes, producing new adsorbent materials with high metal ion adsorption capacity and short equilibrium time [22]. Furthermore, they also acted as additional coordinating ligands when other species were firstly functionalized on the matrices [27].

Wenzel and co-workers investigated  $\text{Tb}^{3+}$ -aminopolycarboxylate (EDTA and DTPA) complexes immobilized on silica gel as solid-phase for detection of different carboxylic acids in liquid chromatography [26]. According to that study,  $\text{Tb}$ -EDTA phase is more sensitive for the detection of chelating compounds, probably due to more accessible coordination sphere. More recently, luminescent organic–inorganic hybrid materials containing  $\text{Ln}^{3+}$ -complexes with modified EDTA and DTPA have been prepared via sol–gel method using tetraethylorthosilicate (TEOS) as a condenser agent [28]. In this case, the luminescence from the intraconfigurational- $4f$  transitions has been described as a result of the energy transfer from the matrix to the  $\text{Ln}^{3+}$  ion. On the other hand, no luminescence chromophore sensitizer ligand has been used and all materials containing  $\text{Tb}^{3+}$  ion exhibit high luminescence from the host materials. A series of bifunctional luminescence and magnetic resonance imaging (MRI) contrast agent hybrid materials based on immobilized 2-thenoyltrifluoroacetone (TTA) silica microspheres containing  $\text{Ln}^{3+}$ -EDTA complexes ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$

and  $\text{Tb}^{3+}$ ) were also prepared by sol–gel process [27]. However, the  $\text{Eu}^{3+}$  compounds show low values of luminescence quantum efficiency ( $\eta < 20\%$ ).

As compared with other polycarboxylate ligands, in the  $\text{Ln}$ -EDTA complexes the central metal ion is not efficiently encapsulated by the aminopolycarboxylic ligands [29–31]. Furthermore, the reaction of dianhydride (or mono-anhydride) of EDTA with amine moieties may decrease the coordination ability of the EDTA ligand due to the conversion of carboxylate group into an amide one. In this case, the first coordination sphere of the lanthanide ion is generally saturated with water or solvent molecules which act as efficient luminescence quenchers, mainly for  $\text{Eu}^{3+}$ -complexes. However, these ligands may be substituted by another kind of ligand in order to obtain new functional materials. Wang and co-workers immobilized EDTA-europium complexes covalently on zeolite core–shell composites in which dipicolinic acid (DPA) was used as a sensitizer for  $\text{Eu}^{3+}$  ion luminescence. [32]

The present work reports on the preparation, characterization and photoluminescent study of new organic–inorganic hybrid materials based on (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTS), [3-(2-aminoetilamino)-propil]-trimetoxissilano (DAPTS) and 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino] propiltrimetoxysilane (TAPTS) functionalized silica gel, containing covalently linked  $\text{Ln}$ -EDTA complexes ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ ). In order to overcome the low molar absorptivity coefficients ( $\epsilon \sim 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) assigned to the intraconfigurational- $4f$  transitions of the trivalent lanthanide ions, additional  $\beta$ -diketonate ligands (tta, dbm, bzac and acac) have been used as luminescence sensitizers. In this case, the functional materials were built from five different moieties (Fig. 1): (1) silica gel that acts as support surface; (2) silylating agents that provide reactive sites to binding functional groups on the surface; (3) EDTA that coordinates efficiently to the central metal ion; (4)  $\text{Ln}^{3+}$  ions that offer unique luminescence properties and (5)  $\beta$ -diketonate ligands that act as *antenna*, which are capable of absorbing and transferring energy efficiently to the  $\text{Ln}^{3+}$  ions. The photoluminescent properties of these organic–inorganic hybrid materials have been investigated both qualitatively and quantitatively from luminescence data and in terms of the experimental intensity parameters ( $\Omega_2$  and  $\Omega_4$ ), Einstein's emission coefficient ( $A$ ), and quantum emission efficiency ( $\eta$ ) of the  $\text{Eu}^{3+}$  energy levels.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents

Lanthanide oxides ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  and  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ), (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTS), [3-(2-aminoetilamino)-propil]-trimetoxissilano (DAPTS) and 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino] propiltrimetoxysilane (TAPTS), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), concentrated hydrochloric acid, acetic anhydride, acetic acid, pyridine, sodium bicarbonate, 2-methylpyrrolidone were purchased from Aldrich and used without any previous treatment. Lanthanide chlorides ( $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) and dianhydride ethylenediamine acetic (DA-EDTA) were prepared from lanthanide oxides and EDTA, respectively, according to the procedure described in the literature [33–35]. Silica gel was previously treated by removing some impurities in suspension and metal traces. In a typical test, silica gel was suspended in a solution of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in a proportion of 9:1 during 24 h. It was then filtered, washed with water until neutral pH and dried at 423 K under reduced pressure for at least 24 h.

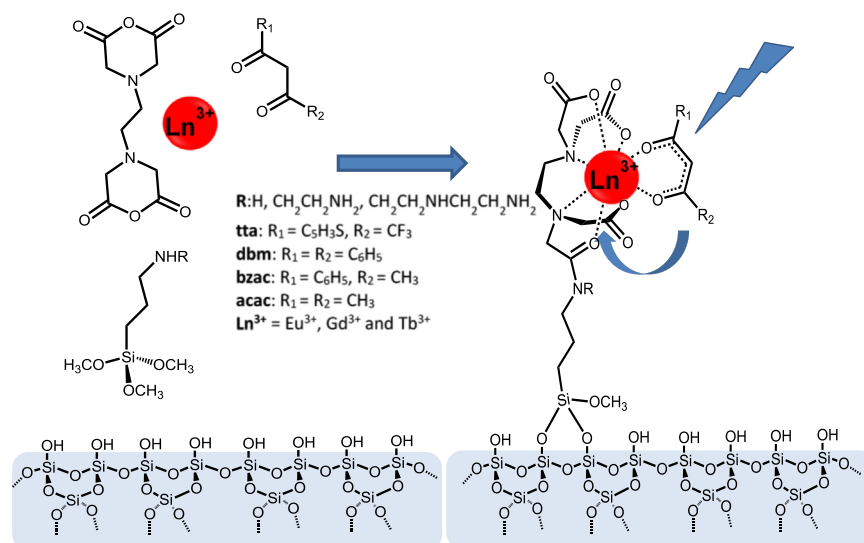


Fig. 1. Scheme showing a proposed structure of the EDTA-Ln-diketonate complexes on the modified silica gel based-hybrid materials.

## 2.2. Preparation of the materials

### 2.2.1. Silica-gel functionalization

Silica gel modified with APTS, DAPTS and TAPTS organosilanes were prepared by the standard procedure described in the literature [26]. 20 mmol of APTS, DAPTS or TAPTS organosilane was added to a suspension of 10 g of activated silica gel suspended in 120 mL of toluene at 80 °C mechanically stirred and under dry nitrogen atmosphere. The resulting system was kept under these conditions for 72 h. Thereafter, the mixture was cooled and thoroughly washed with toluene, ethanol and deionized water. The functionalized silica gel was dried under reduced pressure for 12 h at 80 °C. The resulting materials were called Sil1N, Sil2N and Sil3N for silica gel surfaces functionalized with APTS, DAPTS and TAPTS, respectively.

### 2.2.2. Silica gel modification with ethylenediaminetetraacetate

2, 4 or 6 mmol of EDTA dianhydride dissolved in 80 mL of 2-methylpyrrolidone was added to 10 g of the functionalized Sil1N, Sil2N and Sil3N materials in a three-neck round-bottom flask, respectively. The system under dry nitrogen atmosphere was heated at 60 °C and mechanically stirred for 5 h. The resulting hybrid materials were filtered, thoroughly washed with 2-methylpyrrolidone, deionized water and ethanol. Solid samples were dried under reduced pressure at room temperature for a period of 6 h. The materials were called as Sil1N-EDTA, Sil2N-EDTA and Sil3N-EDTA for the modified materials obtained from the precursors Sil1N, Sil2N and Sil3N, respectively.

### 2.2.3. Lanthanide complexes on the modified silica gel surface

In order to prepare Na-EDTA on the modified silica gel surfaces, 50 mL of sodium bicarbonate solution with the molar concentrations of 48, 96 and 144 mmol/L were added to 8 g Sil1N-EDTA, Sil2N-EDTA and Sil3N-EDTA, respectively. The resulting suspensions were mechanically stirred for 2 h. Then, the systems were filtered, thoroughly washed with deionized water and ethanol and, dried under reduced pressure. The resulting surfaces were called as Sil1N-EDTANa, Sil2N-EDTANa and Sil3N-EDTANa for surfaces obtained from Sil1N-EDTA, Sil2N-EDTA, Sil3N-EDTA, respectively. For the adsorption of trivalent lanthanide ions,  $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  on the EDTA modified silica gel surfaces, 25 mL of aqueous solution of lanthanide chloride 80, 160 and 240 mmol/L were added to 1 g of Sil1N-EDTANa, Sil2N-EDTANa and Sil3N-EDTANa samples, respectively. The systems

were mechanically stirred for a period of 24 h at room temperature. Then, the solids were filtered and thoroughly washed with deionized water and ethanol and, finally, dried under reduced pressure. The hybrid materials containing lanthanide complexes were named as Sil1N-EDTALn, Sil2N-EDTALn and Sil3N-EDTALn, where Ln represents the lanthanide ions adsorbed on the surfaces.

### 2.2.4. Lanthanide complexes containing $\beta$ -diketonate ligands

25 mL of ethanolic solutions of the  $\beta$ -diketonate ligands (dik=acac, bzac, dbm and tta) were added to 0.1 g of the Sil1N-EDTALn, Sil2N-EDTALn and Sil3N-EDTALn materials at 80, 160 and 240 mmol/L, respectively. The mixtures were kept at room temperature and mechanically stirred for 24 h. After that, the solids were filtered, thoroughly washed with deionized water and ethanol and, dried under reduced pressure. The resulting materials were named as Sil1N-EDTALn-dik, Sil2N-EDTALn-dik and Sil3N-EDTALn-dik.

## 2.3. Apparatus

FT-IR spectra of the hybrid materials were recorded in the range of 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  on a Shimadzu FT-IR spectrophotometer model IRPRESTIGE-21 with sample in KBr disks. The percentages of the C, H and N were determined on a Perkin-Elmer model 2400 microanalyzer. The steady-state photoluminescent spectra of the hybrid materials were obtained on a Fluorolog-3 spectrofluorometer (Horiba) in which a 450 W Xenon lamp and a photomultiplier R928P PMT were used as excitation source and detector, respectively. The luminescence decay curves were recorded by using phosphorescence module coupled to this optical instrument.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterization of the hybrid materials

In order to obtain EDTALn complexes covalently binding to the solid surface, silica gel surfaces were functionalized with APTS, DAPTS and TAPTS silylating agents and the resulting materials were modified with ethylenediaminetetraacetic acid dianhydride on which  $\text{Ln}^{3+}$  ion and diketonate ligands (dik=acac, bzac, dbm and tta) were subsequently coordinated to the metal ion.



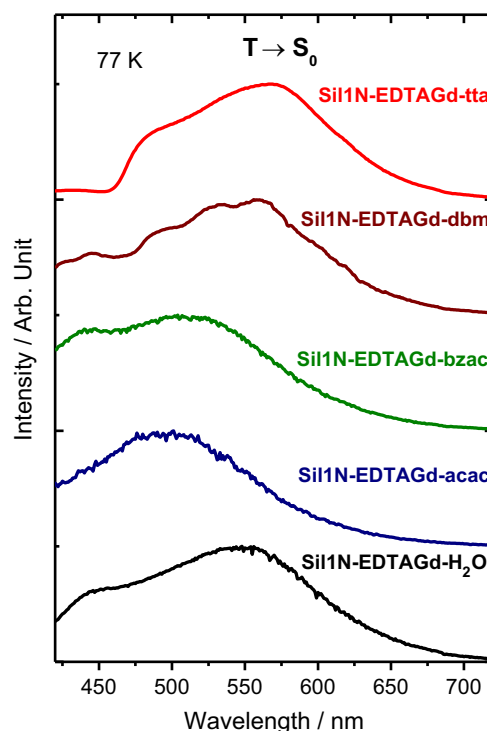
**Table 1**  
Elemental analysis data for Sil1N, Sil1N-EDTA, Sil1N-EDTAEu-H<sub>2</sub>O and Sil1N-EDTAEu-dik hybrid materials, where dik: acac, bzac, dbm and tta.

Material	Carbon		Nitrogen		C/N
	% C	mmol/g	% N	mmol/g	
Sil1N	6.67	5.56	2.27	1.62	4.11
Sil1N-EDTA	11.03	9.19	2.96	2.11	5.22
Sil1N-EDTAEu-H <sub>2</sub> O	9.24	7.70	3.39	2.42	3.82
Sil1N-EDTAEu-tta	10.89	9.08	3.21	2.29	4.75
Sil1N-EDTAEu-bzac	10.19	8.49	3.17	2.26	4.50
Sil1N-EDTAEu-dbm	10.42	8.68	2.71	1.94	5.38
Sil1N-EDTAEu-acac	10.01	8.34	2.83	2.02	4.95

Table 1 presents elemental analysis data of carbon, hydrogen and nitrogen and, Eu<sup>3+</sup> ion in the Sil1N precursor matrices, modified EDTA surfaces (Sil1N-EDTA) and also for these surfaces containing Eu<sup>3+</sup> coordinated by diketonate ligands (Sil1N-EDTAEu-dik). The data for similar systems with Sil2N and Sil3N are presented in Tables S1 and S2. The carbon and nitrogen percentages for Sil1N, Sil2N and Sil3N surfaces show that the functionalization degree, in terms of number of moles per gram of silica gel, present the following trend: Sil1N (APTS) > Sil2N (DAPTS) > Sil3N (TAPTS). On the other hand, the modification trend for these materials with dianhydride of EDTA is the following: Sil2N-EDTA > Sil1N-EDTA > Sil3N-EDTA. This result was estimated based on the difference in the percentage of nitrogen between modified and unmodified precursor materials. A comparison between the number of moles of EDTA groups and the number of organic amine chains anchored in the material indicates that approximately 28%, 15% and 10% aminated chains reacted with the dianhydride of EDTA to obtain the Sil1N-EDTA, Sil2N-EDTA, and Sil3N-EDTA materials, respectively. The lower efficiency in the modification processes on the Sil2N and Sil3N surfaces, as compared to the Sil1N one, may be probable owing to both steric hindrances among longer organic moieties and owing to the interactions between these moieties and the silanol groups on the surface of materials. The  $\beta$ -diketonate ligands coordinated to the Eu<sup>3+</sup> ions were qualitatively identified by the luminescence sensitizer phenomenon. The hybrid materials containing Tb<sup>3+</sup> and Gd<sup>3+</sup> ions exhibited similar behavior as those Eu<sup>3+</sup>-systems.

Figs. S1–S3 present the FT-IR spectra for the hybrid materials, Sil1N, Sil1N-EDTAEu, Sil1N-EDTAEu-dik (where X=1, 2, or 3 and dik: acac, bzac, dbm or tta). The broad band at around 1085, 796 and 460 cm<sup>−1</sup> correspond to the asymmetric stretching, symmetric stretching and planar bending vibrational modes of Si–O–Si groups, respectively [36]. The FT-IR spectra for all hybrid materials clearly show the bands at 3450 cm<sup>−1</sup> (O–H, N–H stretching) and 1650 cm<sup>−1</sup> (N–H bending), due to the amine groups. Additionally, weak bands around 2930 cm<sup>−1</sup> are observed that are assigned to the C–H stretching vibrations from propyl group anchored to the silica gel surface [37].

As compared to FT-IR spectra for Sil1N systems, those ones for Sil1N-EDTAEu exhibit one band at approximately 1380 cm<sup>−1</sup> and also show an increase in the intensity of the large band at 1637 cm<sup>−1</sup>, which are attributed to the antisymmetric and symmetric stretching vibrational modes of the COO<sup>−</sup> groups. It was not possible to identify the coordination mode of the  $\beta$ -diketonate ligands based on the FT-IR data owing to the low amount of these ligands on the hybrid material surface. Similar behavior has been reported by Tang and co-workers with luminescent lanthanide complexes on attapulgite clay [38].



**Fig. 2.** Emission spectra of the Sil1N-EDTAGd-H<sub>2</sub>O and Sil1N-EDTAGd-dik (dik: tta, dbm, bzac and acac) hybrid materials, recorded at liquid nitrogen temperature under excitation monitored on the matrix (at 350 nm) and antenna ligands (at 370 nm), respectively.

### 3.2. Photoluminescent properties of the hybrid-material

#### 3.2.1. Photoluminescence of the materials containing Gd<sup>3+</sup> ion

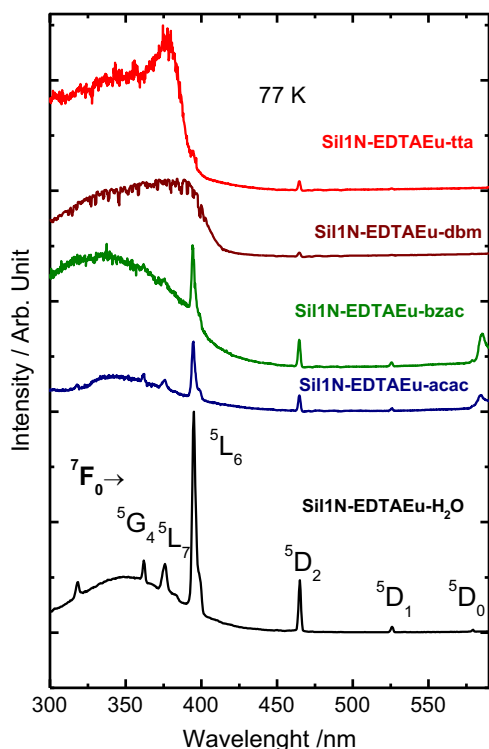
Luminescence spectra of the hybrid materials containing Gd<sup>3+</sup> ion recorded at liquid nitrogen temperature under excitation on the singlet–singlet ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) centered ligand transitions show an intense broad band in the spectral range 400–750 nm that is attributed to the phosphorescence intraligand  $T \rightarrow S_0$  transition from  $\beta$ -diketonate ligands, which overlap the broad bands arising from silica gel matrix (Fig. 2 for Sil1N-EDTAGd-dik and Sil1N-EDTAGd-H<sub>2</sub>O (See Figs. S4 and S5 for the other materials in the Supplementary information)). The latter are better investigated from the luminescence spectra of the hybrid materials without antenna ligands (Sil1N-EDTAGd-H<sub>2</sub>O). When the  $\beta$ -diketonate ligands exhibit weak phosphorescence intensities, such as in the systems containing acac and bzac, these bands dominate the emission spectra. The nature of these bands has been assigned to different effects, such as defect centers in the silica gel [39], and the charge transfer process between silicon and oxygen [40], among others [41–43]. In a general mode, the phosphorescence broad bands display a red shift from acac to tta, reflecting the decrease in the energy of the triplet state centered on the diketonate ligands. This result is similar to that observed for isolated complexes (Ligand triplet energies, in cm<sup>−1</sup>) [44]: acac, 26000 cm<sup>−1</sup>; bzac, 21460 cm<sup>−1</sup>; dbm, 20660 cm<sup>−1</sup>; and tta, 20300 cm<sup>−1</sup>.

All prepared hybrid materials exhibit intense luminescence when excited with radiation in the spectral range 280–370 nm. However, the luminescent brightness depends on the combination of  $\beta$ -diketonate ligand used as antenna and Ln<sup>3+</sup> ion (where Ln<sup>3+</sup>: Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>) coordinated to the EDTA ligand on the silica gel surfaces. For Eu<sup>3+</sup> ion, the brightest materials are those which contain tta and dbm ligands as luminescence sensitizers, while for Tb<sup>3+</sup> the brightest systems were found when bzac and acac acted as ligands.



### 3.2.2. Photoluminescence of the materials containing $\text{Eu}^{3+}$ ion

The luminescence sensitizing effect by  $\beta$ -diketonate ligands are better investigated through the excitation spectra under emission monitored on the intraconfigurational  $4f-4f$  transitions. Fig. 3 shows excitation spectra for hybrid  $\text{Si11N-EDTAEu-H}_2\text{O}$  and  $\text{Si11N-EDTAEu-dik}$  materials, by monitoring intensity of the

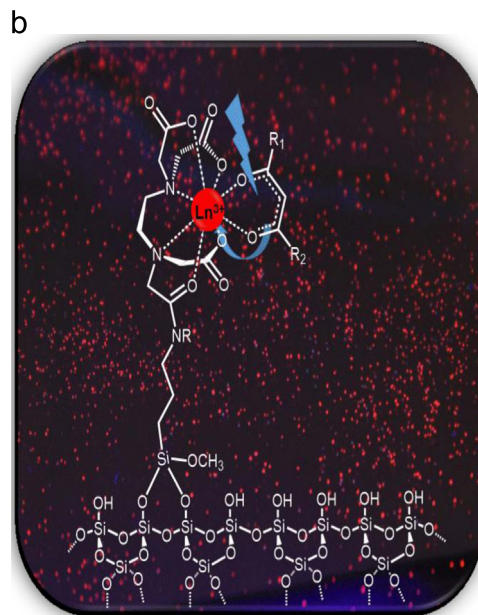
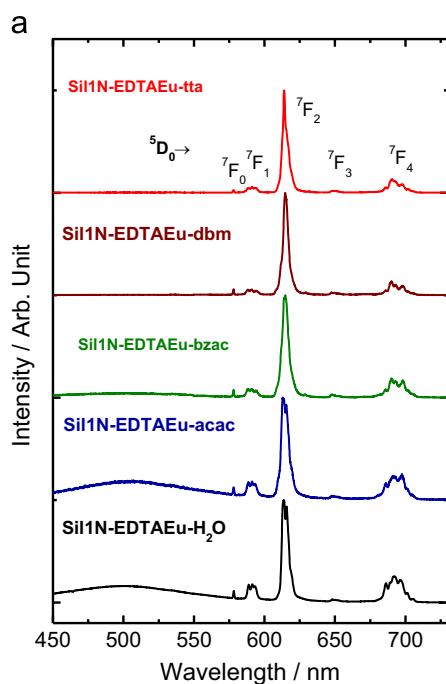


**Fig. 3.** Excitation spectra for  $\text{Si11N-EDTAEu-H}_2\text{O}$  and  $\text{Si11N-EDTAEu-dik}$  (dik: tta, dbm, bzac and acac) hybrid materials, recorded at 77 K under emission monitored on the  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  hypersensitive transition of the  $\text{Eu}^{3+}$  at 613 nm.

hypersensitive  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  transition at around 613 nm. Figs. S6 and S7 exhibit excitation spectra of the  $\text{Si12N-EDTAEu-L}$  and  $\text{Si13N-EDTAEu-L}$  hybrid materials. The excitation spectra for hybrid materials without antenna ligands  $\text{Si1XN-EDTAEu-H}_2\text{O}$  exhibit a broad band from 250 to 450 nm. It is important to report that organically modified silica gel also exhibits low emission intensity in the spectral range 400–630 nm. Consequently, both lanthanide and host materials luminescence are monitored under emission in this interval. These data suggest that broad band in the excitation spectra may be assigned to the host material absorption, which results in a luminescence centered on the modified matrix. The nature of this luminescence has been assigned to different effects [39–43]. Additionally, excitation spectra of  $\text{Si1XN-EDTA-Eu-H}_2\text{O}$  also display narrow bands due to the intraconfigurational- $4f^6$  transitions centered on the  $\text{Eu}^{3+}$ :  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  (394 nm),  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$  (~448 nm),  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$  (~464 nm),  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$  (~525 nm), and  $^5\text{D}_0$  (~579 nm),  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$  (365 nm) and  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$  (385 nm).

In the excitation spectra for  $\text{Si1XN-EDTAEu-dik}$  materials, a strong broad band that overlaps the host matrix is displayed in the spectral range 300–400 nm. This band may be attributed to the  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$  transition of the diketonate ligands coordinated to the lanthanide ion, indicating that they are acting as luminescence sensitizing for  $\text{Eu}^{3+}$  ion in these hybrid materials. However, the presence of a weak band due to ligand-to-metal charge transfer (LMCT) may be also overlapped by the most intense bands. Similarly to the excitation spectra for  $\text{Si1XN-EDTAEu-H}_2\text{O}$  hybrid materials, narrow bands due to intraconfigurational transitions centered on  $\text{Eu}^{3+}$  ion are also observed, but the bands attributed to the  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$  (365 nm) and  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$  (385 nm) transitions are observed only in the excitation spectra of the functionalized systems containing acac.

Interestingly, it is also shown that the spectral profiles and the relative intensities of the intraconfigurational transitions depend on the nature of the antenna ligands. In the excitation spectra for hybrid materials containing acac and bzac ligands as luminescence sensitizers, the intraligand broad band, which is assigned to the  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$  transition is less intense than that for the  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$



**Fig. 4.** (a) Emission spectra for the  $\text{Si11N-EDTAEu-H}_2\text{O}$  and  $\text{Si11N-EDTAEu-dik}$  (dik: tta, dbm, bzac and acac), recorded at liquid nitrogen temperature under emission monitored on the lanthanide ion and  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$  ligand transitions at 350 nm, respectively, and (b)  $\text{Si11N-EDTAEu-tta}$  luminescent material, presenting a proposed structure for  $\text{EDTA-Ln-diketonate}$  complexes on the surface.

**Table 2**

Experimental intensity parameters and average lifetime ( $\tau_{av}$ ) of the hybrid materials SiIXN-EDTA-Eu-L (where X=1, 2 and 3 and, L=tta, dbm, bzac, acac and H<sub>2</sub>O).

Ligand (L)	$A_{rad}$ (s <sup>-1</sup> )	$A_{nrad}$ (s <sup>-1</sup> )	$\tau_{av}(\times 10^{-3} \text{ s}^{-1})$	$A_{total}$ (s <sup>-1</sup> )	$\Omega_2^a$	$\Omega_4^a$	$\eta$ (%)
<b>Sil1N-EDTA-Eu-L</b>							
tta	878	694	0.6362 (0.074)	1572	21.61	11.72	55.8
dbm	975	896	0.5345 (0.056)	1871	25.24	11.99	52.1
bzac	787	918	0.5865 (0.054)	1705	19.39	10.18	46.2
acac	670	800	0.6804 (0.088)	1470	14.59	11.97	45.6
H <sub>2</sub> O	469	887	0.7425 (0.093)	1347	8.18	10.83	34.1
<b>Sil2N-EDTA-Eu-L</b>							
tta	897	679	0.6345 (0.111)	1576	22.08	11.08	59.9
dbm	1038	946	0.5040 (0.059)	1984	27.11	11.52	52.3
bzac	856	688	0.6480 (0.094)	1543	21.08	11.39	55.4
acac	660	890	0.6449 (0.056)	1551	14.39	11.80	42.6
H <sub>2</sub> O	433	1091	0.6559 (0.055)	1525	8.27	8.87	28.4
<b>Sil3N-EDTA-Eu-L</b>							
tta	918	925	0.5424 (0.089)	1844	24.01	9.55	49.8
dbm	938	1229	0.4614 (0.036)	2168	23.74	11.50	43.3
bzac	724	1256	0.5052 (0.031)	1979	17.02	10.67	36.6
acac	629	1125	0.5703 (0.082)	1754	13.93	10.55	35.8
H <sub>2</sub> O	435	1158	0.6276 (0.061)	1593	8.05	9.45	27.3

<sup>a</sup>  $\Omega_2$  and  $\Omega_4$  ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ).

transition. On the other hand, when coordinated water molecules in the first coordination sphere are replaced by tta and dbm, the centered ligand transition is more prominent, giving evidence that intramolecular ligand-to-metal energy transfer is more operative than in the similar systems containing acac and bzac ligands. As determined by the phosphorescence spectra of the Gd-hybrid materials, tta and dbm ligands present their low lying triplet excited states in an appropriated relative position to transfer energy efficiently to the excited <sup>5</sup>D<sub>1</sub> and <sup>5</sup>D<sub>0</sub> levels of the Eu<sup>3+</sup> ion [13].

Fig. 4 presents the emission spectra of the SiIXN-EDTA-Eu-L hybrid materials recorded at liquid nitrogen temperature. Similar spectra for Si2N-EDTA-Eu-L and Si3N-EDTA-Eu-L ones are presented in Figs. S8 and S9. These spectra exhibit the main intraconfigurational <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=0, 1, 2, 3 and 4) transitions, presenting the hypersensitive <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> as the most intense one. On the bases of the symmetry selection rules, these results indicate that the chemical environments around Eu<sup>3+</sup> ions in the complexes on the silica gel surfaces belong to C<sub>n</sub>, C<sub>nv</sub> or C<sub>s</sub> symmetry group.

Other important feature presented in the emission spectra is the absence of the intense broad band arising from intraligand T→S<sub>0</sub> transition, indicating an efficient Eu<sup>3+</sup> luminescent sensitization by diketone ligands, in particular for the systems containing tta and dbm ligands. Fig. 4b shows luminescent solid particles of the SiIXN-EDTA-Eu-tta system and a proposed structure of the hybrid materials. The broad band in the spectral region from 420 to 570 nm is observed for all emission spectra, even in those ones for the hybrid materials without β-diketonate antenna ligands, which may be attributed to the silica gel surface organically functionalized. Furthermore, the relative intensity of this band presents a good correlation with the functionalization degree on the silica gel surface, suggesting that the kind of silylating agents may play an important role in the optical properties of lanthanide hybrid materials.

For Eu<sup>3+</sup> ion in complexes, a great number of spectroscopic parameters may be determined from the optical data, which provide quantitative information about intensity probabilities of the intraconfigurational-4f<sup>6</sup> transitions, chemical environment nature, and luminescence efficiency. In this vein, the

photoluminescent properties of the hybrid materials based on silica gel, SiIXN-EDTA-Eu-dik, were quantified from the experimental values of the radiative ( $A_{rad}$ ) and nonradiative ( $A_{nrad}$ ) transition probabilities, Judd–Ofelt parameters  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda=2$  and 4) and luminescence quantum efficiency ( $\eta$ ) by using the methodology described by Sá and co-workers [45]. In this case, the experimental values of  $A_{0j}$  were determined by using the magnetic-dipole <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> transition as an internal reference ( $A_{01}=0.31 \cdot 10^{-11} \cdot \eta^3 \cdot \sigma^3$ ) and the value of total radiative rates,  $A_{rad}$ , was determined by summing over the  $A_{0j}$  rates ( $A_{rad}=\Sigma A_{0j}$ ):

$$A_{0j} = A_{01} \left( \frac{S_{0j}}{S_{01}} \right) \left( \frac{\sigma_{01}}{\sigma_{0j}} \right) \quad (1)$$

where,  $S_{0j}$  and  $S_{01}$  are the integrated intensities of the <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> and <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> transitions with  $\sigma_{0j}$  and  $\sigma_{01}$  barycenters, respectively. While the values of Judd–Ofelt  $\Omega_\lambda$  parameters were evaluated from the corresponding values of  $A_{0j}$ , as follows:

$$\Omega_\lambda = \frac{4e^2\sigma^3 A_{0j}}{3hc^3\chi \langle 7F_J || U^{(\lambda)} || 5D_0 \rangle^2} \quad (2)$$

where  $\sigma$  is the energy of the transition in cm<sup>-1</sup>,  $\chi = \frac{n(n+2)^2}{9}$  is the local field Lorentz correction factor, and  $\langle 2S+1L_J || U^{(\lambda)} || 2S+1L'_J \rangle$  is the reduced matrix element that was obtained from reference [46]. The value of the refraction index of the media ( $n$ ) was taken as 1.5. It is important to mention that the values of the  $A_{06}$  radiative rate and  $\Omega_6$  parameter for hybrid materials were not determined due to the low intensity of the band assigned to the <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub> transition.

The luminescence intensity decay curves for all the hybrid systems containing Eu<sup>3+</sup> ion were recorded by monitoring the intensity of the hypersensitive <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> transition (around 612 nm) under intraligand S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> excitation. These luminescence decay curves were well adjusted to bi-exponential functions, yielding the values of the pre-exponential terms ( $A_1$  and  $A_2$ ) that are assigned to the  $\tau_1$  and  $\tau_2$  components. This bi-exponential adjustment may be assigned to the heterogeneity of the chemical environment around lanthanide ion in the complexes bonded to the silica gel functionalized surface [47]. From these data the total decay rates ( $A_{total}$ ) were determined by the reciprocal of the average lifetime of the <sup>5</sup>D<sub>0</sub> level,  $A_{total} = 1/\tau_{av} = (A_1\tau_1 + A_2\tau_2)/(A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)$ .

The experimental values of  $A_{rad}$  and  $A_{total}$  rates,  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda=2$  and 4) parameters and luminescence quantum efficiency ( $\eta=A_{rad}/A_{total}$ ) are presented in (Table 2). In general mode, the values of  $A_{rad}$  present a behavior almost insensible to the nature of the silylating agent, but highly dependent on the ligand that is acting as antenna. The values of  $A_{rad}$  rates in the hybrid materials present the following trend: SiIXN-EDTA-Eu-tta ~ SiIXN-EDTA-Eu-dbm > SiIXN-EDTA-Eu-bzac > SiIXN-EDTA-Eu-acac > SiIXN-EDTA-Eu-(H<sub>2</sub>O). These data reflect the highest hypersensitive nature of the <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> transition for the systems containing dbm and tta ligands as antennas.

In contrast to the  $A_{rad}$ , the values of  $A_{nrad}$  are very sensible to the nature of silica gel surface, increasing when the organic chain length becomes larger from Si2N to Si3N surface. These results can be explained by the adsorption of some Eu<sup>3+</sup> ions via non-functionalized amine groups with EDTA, which coordinate to the metal ion yielding stable complexes on the material surfaces. The lanthanide ions in these coordinating sites could not be totally removed from the materials with the washing procedures, therefore they present solvent or water molecules in their first coordination sphere that contribute to higher luminescence quenching.

The higher values of  $A_{nrad}$  for the SiIXN-EDTA-Eu-(H<sub>2</sub>O) systems as compared with those ones containing antenna ligands indicate that the multiphonon quenching via high-energy vibrations

modes, such as,  $\nu_s(\text{OH})$  and  $\nu_{\text{ass}}(\text{OH})$  of the water molecules coordinating to the  $\text{Eu}^{3+}$  ion is the main operative pathway that depopulates  $^5\text{D}_0$  emitting level in these systems. The evidence of this mechanism is given by the significant decrease in the values of  $A_{\text{nrad}}$  when water molecules were substituted by  $\beta$ -diketonate ligands. Although the values of non-radiative rates decrease significantly upon the addition of  $\beta$ -diketonate in the first coordination sphere of the central metal ion, their values still are considerably higher as compared with isolated compounds. This result may be associated with the multiphonon quenching via high-energy  $\nu(\text{NH})$  vibration modes of the EDTA moiety that are coordinated to the metal ion.

According to the optical data presented in the Table 2, the values of emission quantum efficiency ( $\eta$ ) of the  $\text{Eu}^{3+}$  complexes increase from 28% to above 40%, when water molecules are substituted by chelating  $\beta$ -diketonate ligands. These results reflect a decrease and an increase of the non-radiative and radiative rates of the luminescent materials, respectively (Table 2). The highest values are found for  $\text{Si1XN-EDTAEu-tta}$  and  $\text{Si1XN-EDTAEu-dbm}$  hybrid materials that present the highest values of  $A_{\text{rad}}$ . However, the values of luminescence quantum efficiency are limited by the presence of NH groups from EDTA moiety in the first coordination sphere, which also play an important role in the  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence quenching.

The values of intensity parameters  $\Omega_2$  and  $\Omega_4$  obtained for the  $\text{Si1XN-EDTAEu-(H}_2\text{O)}_x$  hybrid materials (Table 2) are close to those ones generally found for  $\text{Eu}^{3+}$  carboxylate complexes [48, 49]. It is worth noting that upon  $\beta$ -diketonate coordination to  $\text{Eu}^{3+}$  ion the values of  $\Omega_2$  increase significantly for the systems containing tta and dbm ligands. The results suggest that  $\beta$ -diketonate ligands play a relevant role on the chemical environment properties around the  $\text{Eu}^{3+}$  ion in these hybrid materials such as angular and polarizability changes. On the other hand, the values of  $\Omega_4$  increase only slightly, indicating that the chemical environment properties assigned to these parameter are almost insensible to the  $\beta$ -diketonate coordination to the lanthanide ion. Notably, the results presented in Table 2 also show that the silylating group plays a minor role on the chemical environment of the metal ion.

### 3.2.3. Photoluminescence of the materials containing $\text{Tb}^{3+}$ ion

The luminescent properties of the hybrid materials  $\text{Si1XN-EDTATb-L}$  were only qualitatively investigated based on data obtained from excitation and emission spectra recorded at room and liquid nitrogen temperatures. Considering that no significant spectral differences have been observed among the data registered at these temperatures, here are presented only those spectra recorded at low temperature owing to their better spectral resolution. In Fig. 5 the excitation spectra for the materials  $\text{Si1N-EDTATb-L}$  recorded between 250 and 520 nm under excitation monitored on the  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  transition (around 545 nm) are presented, while Figs. S10 and S11 show the excitation spectra for the  $\text{Si12N-EDTATb-L}$  and  $\text{Si13N-EDTATb-L}$  materials. When L is the water molecule ( $\text{Si1XN-EDTATb-(H}_2\text{O)}_x$ ), these spectra exhibit a broad band which overlaps those ones assigned to the intraconfigurational- $4f^8$   $^7\text{F}_6 \rightarrow ^{2S+1}\text{L}_J$  transitions:  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_6$  (339 nm),  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_9$  (350 nm),  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$  (369 nm),  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$  (376 nm),  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3$  (380 nm) and  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$  (488 nm).

Considering that functionalized host materials also display luminescence around 545 nm, as can be observed in the succeeding emission data, the broad band in those spectra may be assigned to the matrix excitation with subsequent emission. As expected for a system without antenna ligands, the intensities of the  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^{2S+1}\text{L}_J$  transitions are as higher as those bands centered on the host matrix. On the other hand, excitation spectra of the

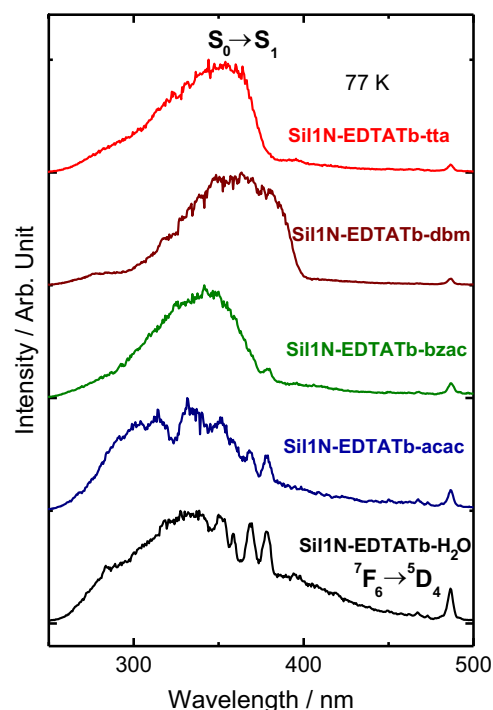


Fig. 5. Excitation spectra of the  $\text{Si1N-EDTATb-H}_2\text{O}$  and  $\text{Si1N-EDTATb-dik}$  (dik = tta, dbm, bzac and acac) hybrid materials, recorded at 77 K under emission monitored on the  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  transition of the  $\text{Tb}^{3+}$  at 545 nm.

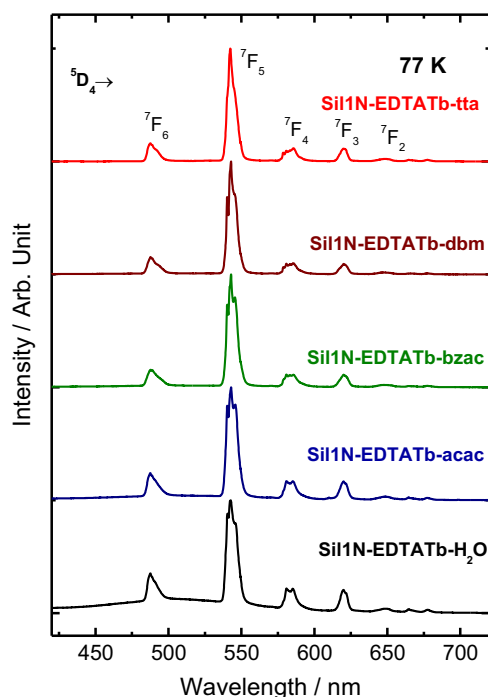
systems containing  $\beta$ -diketonate ligands exhibit broad bands due to the indirect excitation of the  $\text{Tb}^{3+}$  ions via antenna effect.

For hybrid material  $\text{Si1XN-EDTATb-acac}$  the highest intense band is that one located at around 320 nm, while for the systems containing the other *antennas* ligands it is located around 350 nm. This result agrees with the highest energy of the singlet excited state ( $S_1$ ) for acac as compared with the other for tta, dbm and bzac ligands. Although with the lower triplet state energies of both tta and dbm ligands, the excitation data indicate that these ligands are also acting as efficient antennas for  $\text{Tb}^{3+}$  in the hybrid materials.

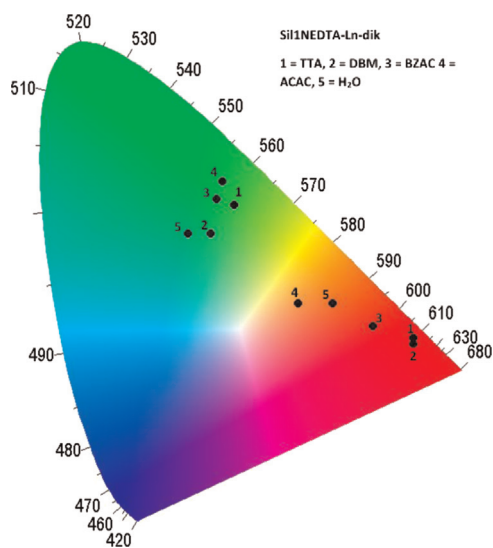
Fig. 6 shows the emission spectra of  $\text{Si1N-EDTATb-L}$  systems registered at liquid nitrogen temperature under excitation around 320 nm ( $L = \text{acac}$ ) and 350 nm ( $L = \text{tta, dbm and bzac}$ ). Similar spectra for  $\text{Si12N-EDTATb-L}$  and  $\text{Si13N-EDTATb-L}$  ones are presented in Figs. S12 and S13. The emission spectra for hybrid materials containing tta, dbm, bzac and acac as *antenna* ligands display only intense narrow bands assigned to the intraconfigurational  $\text{Tb}^{3+}$  transitions  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0-6$ ). On the other hand, for  $\text{Si1XN-EDTATb-H}_2\text{O}$  materials the emission spectra show both broad bands due to the functionalized host material. Since that acac is considered as an efficient luminescence sensitizer for  $\text{Tb}^{3+}$  ion, the low intensity of the intraconfigurational- $4f^8$  transitions in the  $\text{Si1XN-EDTATb-acac}$  systems may be ascribed to the lower quantity of ligand coordinated to the lanthanide ion.

The chromaticity properties of the hybrid materials were investigated based on the ( $x$ ,  $y$ ) CIE coordinates (Commission Internationale de L'Eclairage) which were determined from the photoluminescence data, as described in the reference [50]. Fig. 7, S14 and S15 display CIE diagrams for hybrid materials containing water and  $\beta$ -diketonates ligands. The numeric values of color coordinates are presented in Table 3, S2 and S3. In a general mode, the color coordinate are found in the red and green regions for the hybrid materials containing  $\text{Eu}^{3+}$  (red region) and  $\text{Tb}^{3+}$  (green) ions, respectively.





**Fig. 6.** Emission spectra for the Si11N-EDTATb-H<sub>2</sub>O and Si11N-EDTATb-dik (dik: tta, dbm, bzac and acac) recorded at liquid nitrogen temperature under emission monitored on the lanthanide ion and  $S_0 \rightarrow S_1$  ligand transitions at 350 nm, respectively.



**Fig. 7.** CIE chromaticity diagram presenting (x,y) color coordinates for the Si11NEDTA-Ln-H<sub>2</sub>O and Si11NEDTA-Ln-dik (dik=tta, dbm, bzac and acac) hybrid materials at room temperature under excitation wavelength at 350 nm.

Interestingly, the presence of multiple emitting species (Ln<sup>3+</sup> ions and matrixes or ligands) contributed to the tunable luminescence colors that depend on the relative intensities between the narrow bands from intraconfigurational- $4f^N$  transitions centered on the lanthanide ions and those ones due to the silica gel matrix or ligands. The hybrid materials containing Eu<sup>3+</sup> ion with either tta or dbm ligand exhibit monochromatic red color owing to the more operative intramolecular  $\beta$ -diketonate-europium energy transfer. On the other hand, for systems presenting H<sub>2</sub>O, bzac and acac orange emission color was observed.

As can be observed, the Si11N-EDTAEu-L hybrid materials present CIE color coordinates similar to the other

**Table 3**

CIE coordinates of the Eu<sup>3+</sup>-complexes covalently binding on the silica gel surface functionalized with APTS (Si11N), DAPTS (Si12N) and TAPTS (Si13N).

L	Si11N-EDTA-Eu-L		Si12N-EDTA-Eu-L		Si13N-EDTA-Eu-L	
	x	y	x	y	x	y
tta	0.65	0.32	0.66	0.31	0.67	0.31
dbm	0.65	0.31	0.67	0.32	0.65	0.32
bzac	0.58	0.34	0.66	0.32	0.59	0.35
acac	0.45	0.38	0.49	0.35	0.42	0.36
H <sub>2</sub> O	0.51	0.38	0.53	0.38	0.56	0.36

L	Si11N-EDTA-Tb-L		Si12N-EDTA-Tb-L		Si13N-EDTA-Tb-L	
	x	y	x	y	x	y
tta	0.34	0.55	0.34	0.52	0.39	0.52
dbm	0.30	0.50	0.32	0.50	0.34	0.50
bzac	0.31	0.56	0.40	0.52	0.35	0.55
acac	0.32	0.59	0.37	0.56	0.35	0.59
H <sub>2</sub> O	0.26	0.50	0.30	0.49	0.26	0.48

Tb<sup>3+</sup>-compounds reported in literature, presenting x and y values in the intervals of 0.35–0.39 and 0.48–0.59, respectively. For Tb<sup>3+</sup>-hybrid materials, the tunable luminescence colors by changing ligands are lower than those observed in the Si11N-EDTAEu-L materials (L=H<sub>2</sub>O, acac, bzac, dbm and tta). This result is expected by considering that the most intense band due to the intraconfigurational transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (~545 nm) centered on the Tb<sup>3+</sup> ion is less sensible to the chemical environment as compared with the hypersensitive  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (~612 nm) transition which belong to the Eu<sup>3+</sup> ion. Furthermore, in Tb<sup>3+</sup>-materials the intraconfigurational transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  (~486 nm, light blue color),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  (~583 nm, orange color) and  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  (~620 nm, red color) also exhibit significant luminescence intensities.

#### 4. Conclusions

This article shows the preparation of hybrid materials based on silica gel functionalized with three different silylating agents modified with an EDTA derivate by using non-homogeneous route. New luminescent materials have been obtained by adsorbing trivalent lanthanide ions with subsequent coordination of  $\beta$ -diketonate ligands. The photoluminescence properties of the resulting materials are largely dependent on the additional  $\beta$ -diketonate ligand used as luminescence sensitizers. Of particular interest have been the high luminescence efficiencies obtained for hybrid materials containing Eu<sup>3+</sup> ion and tta or dbm ligands that exhibit values close to 50%. Comparing the values of intensity parameters with those ones for carboxylate and diketonate isolated complexes indicate that both ligands interact efficiently with the central metal ion. The hybrid materials containing Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions exhibit emission colors in the red and green region of the chromaticity diagram, respectively. However, when ligand is changed tunable emission colors are also observed, which is more significant for hybrid materials presenting Eu<sup>3+</sup> ion than the Tb<sup>3+</sup> ion. The luminescence intensities obtained for the novel Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> modified silica gel based-hybrid materials suggest that they are promising red and green phosphors, respectively.

#### Acknowledgments

We thank the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), and to the Coordenação de Aperfeiçoamento

de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for the financial support. We are also grateful to the Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia-Nanotecnologia para Marcadores Integrados (INCT-INAMI), PRO-NEX-FACEPE, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), and Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

## Appendix A. Supplementary material

Supplementary material associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.038>.

## References

- [1] C. Sanchez, K.J. Shea, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 471.
- [2] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 696.
- [3] P.J. Scully, L. Belancor, J. Bolyo, S. Dzyaderych, J.M. Gimson, R. Fernandez-Lafuente, N. Jaffrezic-Renault, G. Kuncova, V. Matejec, B. O'Kennedy, O. Podrazky, K. Rose, L. Sasek, J.S. Young, *Meas. Sci. Technol.* 18 (2007) 3177.
- [4] S. Dembski, C. Graf, T. Krüger, U. Gbureck, A. Ewald, A. Bock, E. Rühl, *Small* 4 (2008) 1516.
- [5] R. Houbertz, L. Frohlich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, A. Brauer, J. Serbin, B.N. Chichkov, *Adv. Eng. Mater.* 5 (2003) 551.
- [6] R. Houbertz, *Appl. Surf. Sci.* 247 (2005) 504.
- [7] L.D. Carlos, R.A.S. Ferreira, V.Z. Bermudez, S.J.L. Ribeiro, *Adv. Mater.* 21 (2009) 509.
- [8] P. Escibano, B.J. Lopez, J.P. Aragó, E. Cordoncillo, B. Viana, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 23.
- [9] B. Yan, *RSC Adv.* 2 (2012) 9304.
- [10] J. Feng, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 387.
- [11] L.D. Carlos, R.A.S. Ferreira, V.Z. Bermudez, B.J. López, P. Escibano, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 536.
- [12] V.S. Sastri, J.C.G. Bunzli, V.R. Rao, *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes*, Hardcover, Elsevier Science Publishing Company, The Netherlands, 2003.
- [13] H.F. Brito, O.L. Malta, M.C.F.C. Felinto, E.E.S. Teotonio, in: J. Zabicky (Ed.), *The Chemistry of Metal Enolate*, John Wiley & Sons, Chichester, England, 2009.
- [14] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1304.
- [15] X.M. Guo, L.S. Fu, H.J. Zhang, L.D. Carlos, C.Y. Peng, J.F. Guo, J.B. Yu, R.P. Deng, L. N. Sun, *New J. Chem.* 29 (2005) 1351.
- [16] K. Binnemans, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4283.
- [17] K. Inoue, K. Ohto, K. Yoshizuka, T. Yamaguchi, T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 70 (1997) 2443.
- [18] E. Repo, J.K. Warchol, T.A. Kurniawan, M.E.T. Sillanpää, *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 73.
- [19] M. Hughes, E. Rosenberg, *Sep. Sci. Technol.* 42 (2007) 261.
- [20] L. Wang, L. Yang, Y. Li, Y. Zhanga, X. Ma, Z. Ye, *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 364.
- [21] L.Q. Yang, Y.F. Li, L.Y. Wang, Y. Zhang, X.J. Ma, Z.F. Ye, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 98.
- [22] R. Kumar, M.A. Barakat, Y.A. Daza, H.L. Woodcock, J.N. Kuhn, *J. Colloid Interf. Sci.* 408 (2013) 200.
- [23] E. Repo, J.K. Warchol, A. Bhatnagar, M. Sillanpää, *J. Colloid Interface Sci.* 358 (2011) 261.
- [24] L. Lattuada, A. Barge, G. Cravotto, G.B. Giovenzana, L. Tei, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3019.
- [25] E. Repo, T.A. Kurniawan, J.K. Warchol, M.E.T. Sillanpää, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 1071.
- [26] T.J. Wenzel, R. Everts, B.E. Perrins, T.B. Light Jr., A.C. Bean, *Anal. Chem.* 70 (1998) 2085.
- [27] Y.Y. Li, B. Yan, Q.P. Li, *Dalton Trans.* 42 (2013) 1678.
- [28] E. Fadeyev, S. Smola, O. Snurnikova, O. Korovin, N. Rusakova, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 68 (2013) 479.
- [29] B. Liu, J. Gao, J. Wang, Y.F. Wang, R. Xu, P. Hu, L.Q. Zhang, X.D. Zhang, *Russ. J. Coord. Chem.* 35 (2009) 422.
- [30] X. Chen, D. Li, J. Wang, B. Liu, Y. Kong, D. Wang, X.D. Zhang, *J. Coord. Chem.* 63 (2010) 3897.
- [31] J.Q. Gao, T. Wu, J. Wang, X.D. Jin, D. Li, B.X. Wang, K. Li, Y. Li, *Russ. J. Coord. Chem.* 37 (2011) 817.
- [32] Y. Wang, Y. Yue, H. Li, Q. Zhao, Y. Fang, P. Cao, *Photochem. Photobiol. Sci.* 10 (2011) 128.
- [33] M.P. Bernquerer, C. Bloch, H.F. Brito, E.E.S. Teotonio, M.T.M. Miranda, *J. Inorg. Biochem.* 91 (2002) 363.
- [34] N. Arsalani, S.Z. Mousavi, *Iran. Polym. J.* 12 (2003) 291.
- [35] T. Takeshita, T. Shimohara, S. Maeda, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 59 (1982) 104.
- [36] M. Waseem, S. Mustafa, A. Naeem, G.J.M. Koper, K.H. Shah, *Desalination* 277 (2011) 221.
- [37] D.L. Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, California, USA, 1991.
- [38] Y. Ma, H. Wang, W. Liu, Q. Wang, J. Xu, Y. Tang, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 14139.
- [39] B.E. Yoldas, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 1157.
- [40] J. Garcia, M. Mondragon, C. Tellez, *Mater. Chem. Phys.* 41 (1995) 15.
- [41] W.H. Green, K.P. Le, J. Grey, T.T. Au, M.J. Sailor, *Science* 276 (1997) 1826.
- [42] T. Brankova, V. Bekiari, P. Lianos, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1855.
- [43] L.D. Carlos, R.A.S. Ferreira, R.N. Pereira, M. Assunção, V.Z. Bermudez, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 14924.
- [44] S. Sato, M. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43 (1970) 1955.
- [45] G.F. Sá, O.L. Malta, C.M. Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E. F. Silva Jr, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 165.
- [46] W.T. Carnall, H. Crosswithe, H.M. Crosswithe, *Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanide in LaF<sub>3</sub>*, Argonne National Lab, Argonne Illinois, 1977.
- [47] H. Wang, Y. Ma, H. Tian, N. Tang, W. Liu, Q. Wang, Y. Tang, *Dalton Trans.* (39, 2010) 7485.
- [48] E.E.S. Teotonio, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito, O.L. Malta, A.C. Trindade, R. Najjar, W. Streck, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 451.
- [49] E.R. Souza, I.G.N. Silva, E.E.S. Teotonio, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito, *J. Lumin.* 130 (2010) 283.
- [50] Y. Uno, *Electroluminescent Display*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1995.